



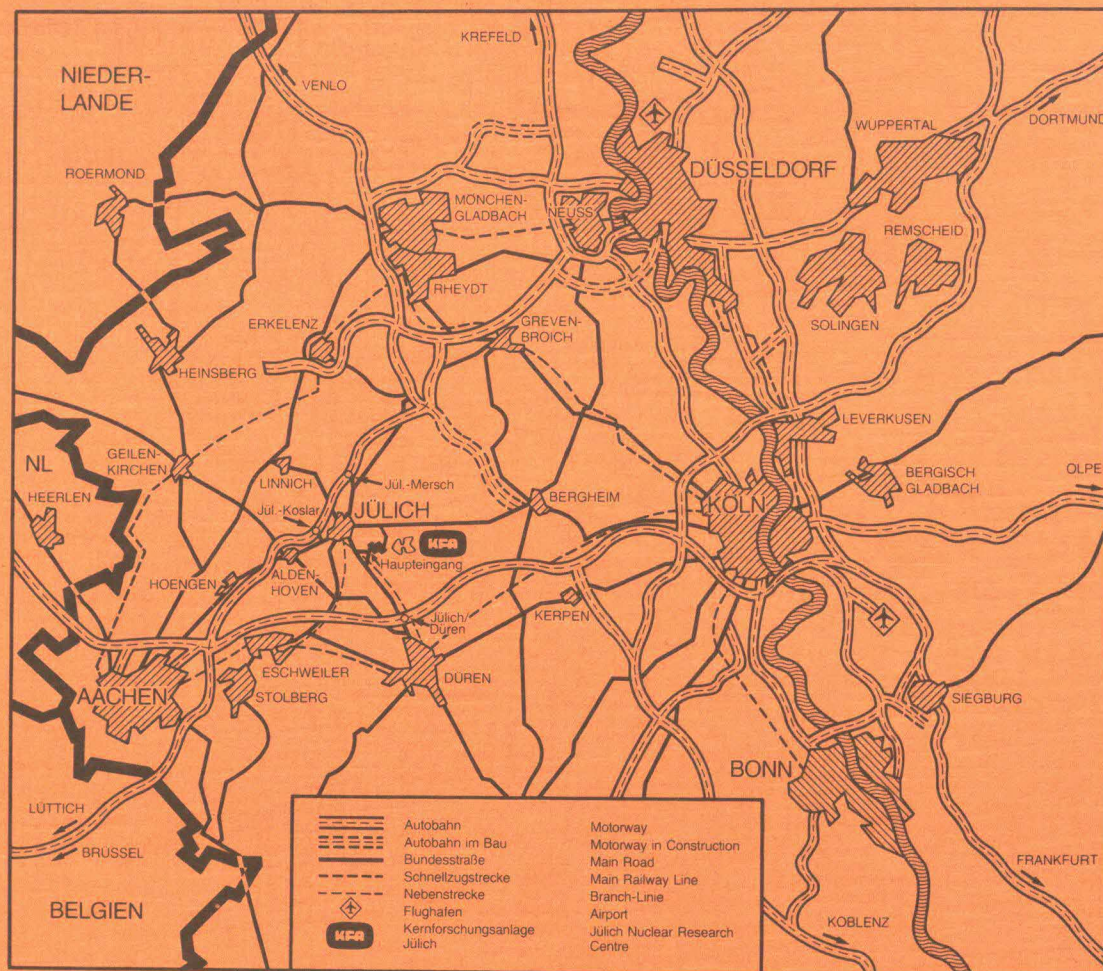
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Neue chemische Arbeitsmethoden
durch heterogene Reaktionen zwischen
Lösung und festem Reagenz**

von
Bruno Sansoni

Jül-Spez-289
Januar 1985
ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 289
 Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül-Spez-289

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Neue chemische Arbeitsmethoden durch heterogene Reaktionen zwischen Lösung und festem Reagenz

Festvortrag zum 85. Geburtstag von
Prof. Dr. Robert Klement
auf dem Symposium „Anorganische Anionenanalytik“
des Arbeitskreises Mikro- und Spurenanalyse
der Elemente
der Fachgruppe Analytische Chemie
in der Gesellschaft Deutscher Chemiker,
19. bis 21. September 1984 in Regensburg

von
Bruno Sansoni

Vorwort

Dieser Bericht ist die erweiterte Fassung eines Festvortrages auf dem Symposium "Anorganische Anionenanalytik" des Arbeitskreises Mikro- und Spurenanalyse der Elemente in der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker vom 19. bis 21. September 1984 in Regensburg. Anlaß war der 85. Geburtstag von Professor Dr. Robert Klement, München, welcher von 1951 bis 1955 als Direktor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Regensburg die dortige Analytische Chemie vertreten und über Anorganische Anionenanalytik gearbeitet hat.

Der Vortrag gliedert sich in drei Teile. Im ersten wird die Philosophisch-Theologische Hochschule als Vorläufer der jetzigen Universität Regensburg sowie deren ehemaliges Institut für Anorganische und Analytische Chemie vorgestellt. Diese Vorgeschichte ist vielen heute in Regensburg Studierenden und Lehrenden, besonders aber den Gästen des Symposiums, weitgehend unbekannt geworden. - Der zweite Teil faßt die wissenschaftlichen Arbeiten des Jubilares und des von ihm geleiteten Institutes in Regensburg zusammen. - Der dritte Teil ist eine Originalarbeit, die bisher nur verstreut in Kurzmitteilungen, Diskussionsbemerkungen, Vorträgen oder Dissertationen enthaltene Mitteilungen zusammenfaßt. Darin wird eine Übersicht über die in den Jahren 1952 bis 1955 im Klementschen Institut in Regensburg vom Vortragenden begonnenen Untersuchungen über die Entwicklung einer Gruppe neuartiger analytisch-chemischer Arbeitsmethoden gegeben. Den meisten hiervon liegt das damals neue Prinzip einer heterogenen Reaktionsführung zwischen Lösungen und geeigneten, unlöslichen, festen Reagenzien zugrunde.

Seit dem Mittelalter hatte den Chemiker die Vorstellung geleitet, daß chemische Stoffe eigentlich nur im flüssigen oder gelösten Zustand reagieren: Corpora non agunt nisi fluida sive solute. Erst die Herstellung und Anwendung unlöslicher, fester

aber doch chemisch reaktionsfähiger Ionenaustauscherharze in den dreißiger Jahren hatte die grundsätzlichen Vorteile einer heterogenen Reaktionsführung zwischen Lösung und Feststoff ins Bewußtsein gerückt. Vor zwei Jahren war die Öffentlichkeit durch die Verleihung des Nobelpreises an R.B. Merrifield für die Entdeckung der nach ihm benannten Festphasen-Peptidsynthese wieder auf die heterogene Reaktionsführung zwischen gelöstem Substrat und festem Reagenz aufmerksam geworden.

Die weit allgemeinere und daher bedeutendere Entdeckung organischer Ionenaustauscherharze und deren erste Anwendungen ist zweifellos in noch höherem Maße der Verleihung des Nobelpreises würdig. Dem dürften nur die auf mehrere Personen aufgeteilten Prioritätsverhältnisse im Wege stehen. Zum engsten Kreis der Entdecker gehören ADAMS und HOLMS mit dem ersten Patent über Ionenaustauscherharze (1934), ROBERT GRIESSBACH und Mitarbeiter mit der ersten technischen Entwicklung und Anwendung kommerzieller Ionenaustauscherharze von 1936 bis 39 und O. SAMUELSON, der von 1939 bis 46 Ionenaustauscherharze systematisch in die Analytische Chemie eingeführt hat. Der Jubilar dieses Vortrages, Robert Klement, verwendete bereits in den Jahren 1943 bis 47 in Deutschland Ionenaustauscherharze in der Analytischen Chemie. Der Vortragende erinnert sich dankbar daran, wie er mit ihm 1948 den Inhalt einer 1941 von GRIESSBACH erhaltenen und von Frankfurt über Prag nach München geretteten Flasche mit dem damals unbezahlbaren Kationenaustauscherharz Wofatit KS mit den väterlichen Worten teilte: Machen Sie was schönes draus.

Die daraufhin begonnenen Versuche führten den Vortragenden 1949-50 mit R. Klement zu einer Trennung von Kationen untereinander am Kationenaustauscher, wobei das abzutrennende Metallkation vorher durch selektive Komplexbildung in einen Anionenkomplex überführt wurde (9, 10, 11, 38). Diese inzwischen weit verbreitete Methode war zunächst unabhängig von vorausgegangenen, erst nach dem Kriege veröffentlichten Arbeiten im Rahmen des Manhattan-Projektes in den USA (43) gefunden worden (54).

Dabei wurde der Kationenaustauscher als Riesen-Anion und der Anionenaustauscher als Riesen-Kation in der Form eines makroskopischen Kornes mit günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften aufgefaßt (13). Das ermöglichte den Vergleich mit der klassischen Trennungsoption der Fällung und gab dadurch Anregungen für neue Anwendungen der Ionenaustauscherharze. Bald wurde es klar, daß das den festen Ionenaustauscherharzen zugrunde liegende Prinzip der heterogenen Reaktionsführung zwischen Lösung und geeigneten reaktionsfähigen Feststoffen wesentlich allgemeiner ist und auch auf andere Typen chemischer Reaktionen übertragen werden kann (35, 39, 40).

Die 1951 begonnene Anwendung auf Redoxreaktionen führte zu einer neuartigen Anwendung von Ionenaustauschern als Elektronenaustauscher (33, 34, 35) sowie zur Herstellung entsprechender unlöslicher Elektronenaustauscherharze (36). Beide wurden als Redox-Ionenaustauscher bzw. Redoxite oder Redox-Harze bezeichnet (Anhang 1).

Die Übertragung auf analytische Farbreaktionen führte 1951-53 zu unlöslichen Farbreagenzien (13, 37, 60), die in Form von Körnern oder als Streifen entsprechend beladener Ionenaustauscherpapiere und mit unlöslichen Kunstharzen imprägnierter Filterpapiere eingesetzt wurden (Anhang 2). Diese unlöslichen Farbreagenzpapierstreifen haben inzwischen als "nichtblutende Teststäbchen" weite Verbreitung in der qualitativen und halbquantitativen Feldanalyse sowie in der klinischen Diagnose gefunden.

J. BJERRUM hatte 1950 in Kopenhagen die beiden unabhängig nebeneinander bestehenden Säure-Base-Theorien von J.N. BRØNSTED und G.N. LEWIS durch den Antibase-Base-Begriff vereinigt. Dadurch konnten Gesichtspunkte des unsymmetrischen, korrespondierenden Säure-Base-Paares von BRØNSTED auf protonenfreie Säure-Base-Systeme von LEWIS übertragen werden. Letztere hatten eine Klassifizierung des weiten Gebietes der "Additionsverbindungen" ermög-

licht. Durch Übersetzung zweier dänischer Arbeiten von J. BJERRUM (41, 42) wurde die Verbreitung dieser nach dem Kriege in Deutschland kaum verwendeten Säure-Base Begriffe gefördert.

Für den Arbeitskreis im KLEMENTschen Institut ergaben sich daraus Anregungen zu vier neuen chemisch-analytischen Arbeitsmethoden: (1) Erweiterung der Definition eines Säure-Base-Farbindikators nach W. OSTWALD auf protonenfreie Systeme und deren experimentelle Auffindung (28) (Anhang 3), (2) Anwendung protonenthaltiger nichtwässriger Lösungsmittel zur chemischen Phasenanalyse anorganischer Salzgemische (29) (Anhang 4), (3) Übertragung des Prinzipes klassisch-chemischer Kationentrennungsgänge durch Fällung in wässriger Lösung und anschließender Filtration auf nichtwässrige Lösungsmittel. Daraus ergab sich eine Vielzahl grundsätzlich neuer chemischer Trenneffekte durch Fällung (Anhang 5). (4) Die Auffassung eines mit H^+ -Ionen beladenen Kationenaustauscherharzes als BRØNSTEDsche Säure legte deren Anwendung in nichtwässrigen Lösungsmitteln nahe. Das führte zu einem weiteren neuen Trennprinzip für Kationen untereinander am Kationen- oder Anionenaustauscher (12, 19, 38). Es beruht auf unterschiedlicher Solvatkomplexbildung und unterschiedlicher Dissoziationen der gelösten Salzpaare sowie des H^+ -Kationenaustauschers im nichtwässrigen Lösungsmittel (Anhang 6).

Später wurde 1963 in Marburg/Lahn die heterogene Reaktionsführung auf Titrationsmittel übertragen, allgemeiner, auf die Dosierung von Ionen übertragen. Als Träger der zu dosierenden Ionen dienen gleich große, standardisierte Ionenaustauscherkugeln, die einfach abgezählt werden und dann das Gegenion in der zu behandelnden Lösung wieder abgeben. Die dosierte Menge oder der Verbrauch an Titrationsmittel wird hier nicht durch Pipettieren oder Wägen, sondern durch das einfachere Abzählen bestimmt (40) (Anhang 7).

Die grundlegenden Versuche über diese damals neuen und heute wesentlich häufiger verwendeten Anwendungen des Prinzipes der heterogenen Reaktionsführung an festen und unlöslichen Reagenzien wurden im Klementschen Institut ausgeführt oder zumindest begonnen. Einen Eindruck von den dortigen Arbeitsbedingungen vermittelt Abbildung 7. Sie waren in einem heute kaum mehr vorstellbaren Maße primitiv. Es mag nachdenklich stimmen, welches hohe Nutzen/Kosten-Verhältnis damals erzielbar war. Das Fehlen von Hilfsmitteln und Geld konnte durch originelle Gedanken, völlige Freizügigkeit in der Forschung sowie eine durch die Not bedingte Einsatzbereitschaft und Zusammenhalt ersetzt werden.

Bei der Stoffsammlung zur Geschichte der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg und des dortigen Institutes für Anorganische und Analytische Chemie haben mich in dankenswerter Weise die Herren Prof.Dr. Robert Klement, München, Prof.Dr. German Reng, Universität Regensburg, sowie Herr Dr. Walter Manz, Leiter der Zentralbibliothek der KFA Jülich, unterstützt. Die Textverarbeitung lag in Händen von Frau A. Schorn.

Nach Abschluß des Manuskriptes wurde eine Literaturstelle zur Geschichte der Universität Regensburg bekannt: F. Mayer, Der Universitätsgedanke in Regensburg. Eine wissenschaftliche Betrachtung zur Entstehung und Entwicklung der deutschen Universität, Regensburger Universitätszeitung (R 1365 E), 10 (1974), Heft 9, S. 6 - 14.

Bruno Sansoni

Inhalt

Vorwort

	Seite
1. Die Philosophisch-Theologische Hochschule Regensburg	1
2. Institut für Anorganische und Analytische Chemie	7
3. Wissenschaftliche Arbeiten des Institutes	13
3.1 Präparative Anorganische Chemie	13
3.2 Anwendung von Ionenaustauschern	13
3.2.1 Trennung Kationen von Anionen	14
3.2.2 Trennung von Kationen untereinander nach selektiver Anionenkomplexbildung	14
3.2.3 Trennung von Kationen untereinander durch selektive Solvatkomplexbildung in nichtwässrigen Lösungsmitteln	15
3.2.4 Ionenaustauschersäulen	16
3.3 Papierchromatographie und Papierelektrophorese von Phosphaten	18
3.4 Klassisch-chemische Trennung durch Lösung und Fällung in nichtwässrigen Lösungsmitteln	20
3.5 Analytik von Uranerzen	24
4. Modelle für Ionenaustauscher und neue Austauschertypen	25
4.1 Feste, unlösliche Reagenzien	25
4.2 Doppelte Umsetzungen	26
4.3 Unlösliche Fällungsreagenzien	27
4.4 Festsäure, Festbase nach Liebig-Arrhenius	28
4.5 Festsäure und Festbase nach Brønsted	29
4.6 Redox- bzw. Elektronenaustauscher	30
4.7 Unlösliche Farbreagenzien	32
4.8 Elektronenpaarakzeptor-Donator-Harze	35
5. Ausblick	37
6. Veröffentlichungen aus dem Institut	42
7. Sonstige Literatur	46
8. Anhang	
1. Redoxaustauscher	48
2. Unlösliche Farbreagenzien	53
3. Säure-Base-Farbindikatoren in protonenfreien Systemen	54
4. Chemische Phasenanalyse anorganischer Salzgemische in nichtwässrigen Lösungsmitteln	55
5. Klassische Kationentrennungen durch Fällung in nicht-wässrigen Lösungsmitteln	57
6. Kationentrennungen an Ionenaustauschern in nichtwässriger Lösung	58
7. Numerometrische Dosierung von Ionen durch Abzählen standardisierter, fester Ionenaustauscherkugeln	59
8. Antibase-Base- bzw. Elektronenpaarakzeptor- donator-Harze	60

1. Die Philosophisch-Theologische Hochschule Regensburg

Regensburg, Stadt des Mittelalters und des Immerwährenden Reichstages des Heiligen Römischen Reiches Deutscher Nation hat seine Baudenkmäler durch die Zeitläufe weitgehend unzerstört erhalten. Abseits von den großen Sehenswürdigkeiten, auf dem Wege von St. Emmeram zum Stadttheater, liegt der Ägidienplatz. Außer einer zweitrangigen Kirche fallen dort zwei große alte Gebäude auf, die heute von der Regierung von Oberpfalz und Niederbayern genutzt werden. Eines von beiden, mit der Nummer 2, trägt die Kuppel einer kleinen Sternwarte (Bild 1). Hier befand sich von 1923 bis 1972 die Philosophisch-Theologische Hochschule Regensburg. Die Hinterfront mit der zur Hochschule gehörenden frühgotischen Dominikanerkirche aus dem dreizehnten Jahrhundert ist in Bild 2 zu erkennen.

Die ersten Anfänge gehen auf eine theologische Studienanstalt zurück, die dem im Jahre 1589 gegründeten Jesuitengymnasium St. Paul angegliedert war. Nach der Auflösung des Jesuitenordens wurde es als bischöfliches, ab 1803 als fürstbischöfliches Lyzeum weitergeführt, nach der Übernahme Regensburgs durch die Krone Bayerns im Jahre 1810 als staatliche Anstalt wieder errichtet und in die Räume des 1803 säkularisierten Dominikanerklosters St. Blasius verlegt. Hier hatte im dreizehnten Jahrhundert, von 1236 - 1240 der große scholastische Gelehrte und Bischof Albertus Magnus gewirkt. Er war einer der vielseitigsten und fruchtbarsten Gelehrten des Mittelalters, der Bahnbrecher des Aristotelismus. Noch 1955 stand in einer an den alten Kreuzgang grenzenden Kapelle ein hölzerner "Lehrstuhl", der Albertus zugeschrieben wurde, wahrscheinlich aber aus einer späteren Zeit des Mittelalters stammt (Bild 3).

Schon seit ihren Anfängen hatte die Hochschule nicht nur den theologischen Nachwuchs des großen Bistums Regensburg, sondern auch Studenten aller akademischen Fachrichtungen herangebildet, die von hier aus an die Hohen Schulen Bayerns und der angrenzenden Länder weiterzogen.

Nach dem zweiten Weltkrieg wurde die Hochschule bereits am 15. November 1945 wiedereröffnet, nachdem Dozenten verschiedenster Universitäten berufen worden waren. Im Jahre 1946 wurde der Hochschule vom bayerischen Kultusministerium der Auftrag zuteil, zur Entlastung der im Kriege schwer zerstörten und dann überfüllten Landesuniversität in München Studenten der Anfangs-



Bild 1: Die ehemalige Philosophisch-Theologische Hochschule in Regensburg, Ägidienplatz Nr. 2. Links oben die Kuppel der Sternenwarte des ehemaligen Institutes für Physik



Bild 2: Rückfront der ehemaligen Philosophisch-Theologischen Hochschule Regensburg (Am Ölberg), mit der dazugehörenden frühgotischen Dominikanerkirche aus dem dreizehnten Jahrhundert

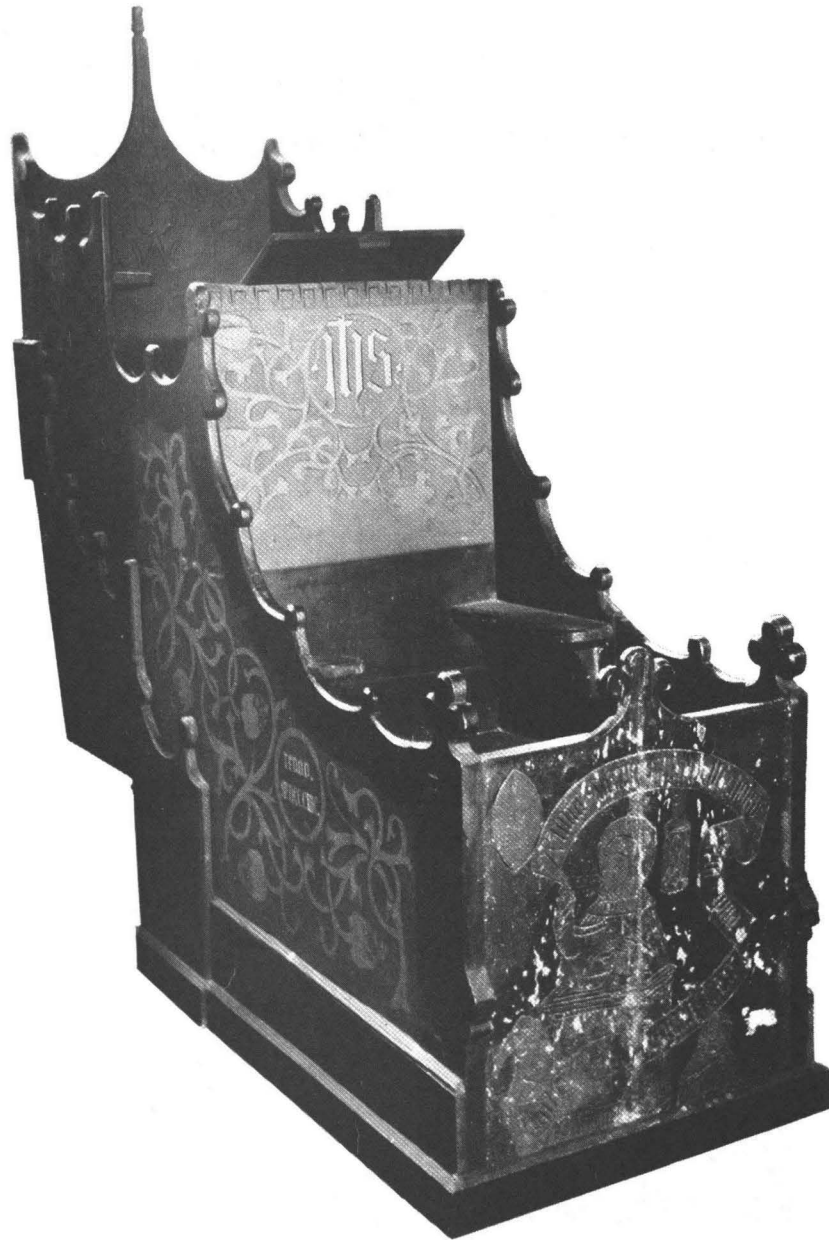


Bild 3: Lehrkanzel aus dem Mittelalter im Hörsaal des ehemaligen Regensburger Dominikanerklosters (Phil.-Theol. Hochschule) (Aus einer Schrift des Regensburger Universitätsvereines, 1961)

semester aus allen Fachrichtungen aufzunehmen und diese entsprechend den akademischen Erfordernissen zu unterrichten.

Gründungsrektor der Philosophisch-Theologischen Hochschule nach dem Kriege war Professor Dr. Joseph Engert, der sich als Theologe in Würzburg über die Naturphilosophie einschließlich derjenigen von Niels Bohr habilitiert hatte. Er wirkte - später noch als Vorsitzender des Vereins der Freunde der Universität Regensburg - unermüdlich für die Errichtung einer Vierten Landesuniversität und ist deren eigentlicher "Spiritus Rector". Nach schwierigen Verhandlungen wurde die Frage ihrer Errichtung 1950 auf zwei Jahre zurückgestellt und im Jahre 1954 beschloß der bayerische Landtag, nicht zuletzt wegen eines fast gleichlautenden Antrages der Philosophisch-Theologischen Hochschule Bamberg, eine Vierte Landesuniversität nicht zu errichten und die erweiterten Aufgaben der Regensburger Hochschule mit Ende des Wintersemesters 1954/55 zu beenden. Von den Abteilungen der einstigen erweiterten Hochschule blieben noch das Mineralogische Institut als selbständige Forschungseinrichtung des Regierungsbezirkes Oberpfalz bestehen, außerdem wurde der Studienbetrieb auf dem Gebiet der anorganischen und organischen Chemie unter Leitung von Prof. Dr. F. Klages als Außenstelle der Universität München noch eine zeitlang weitergeführt. Die Studierenden konnten bei Nachweis der erforderlichen Semester und Studienleistung ihr Diplomexamen an der Universität München ablegen.

Mit hohem persönlichen Einsatz hatte die aus Krieg und Gefangenschaft zurückgekehrte Studentengeneration gemeinsam mit ihren Professoren in den ersten Nachkriegsjahren für den Ausbau der Philosophisch-Theologischen Hochschule zu einer Universität gearbeitet und gekämpft. "Untergangsfeiern", an denen auch der Vortragende teilgenommen hatte, beendeten im Jahre 1954/55 diese Hoffnungen. Dozenten wie Assistenten verloren ihre Stellen. Schon vorher war das im benachbarten Dörnberg-Palais untergebrachte Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung (Leitung: Prof. Dr. W. Grassmann, Abteilungsleiter Dr. Hannig, Dr. Endreß, Dr. Hörmann, Dr. Kühn, Dr. Wünsch) nach München in das dortige Max-Planck-Institut für Biochemie in der Schillerstraße und später in Martinsried überführt worden.

Durch Gesetz vom 18.7.1962 beschloß der bayerische Landtag nach langen Verhandlungen, in Regensburg eine Vierte Landesuniversität mit voll ausgebauten Fakultäten zu errichten. Mit Beginn des Wintersemesters 1967/68 eröffnete die neue Universität ihre

Pforten für die Studierenden einzelner Fakultäten. Die Fakultäten für Mathematik, Physik und Chemie begannen im Wintersemester 1969/70 ihre Arbeit. Nur ganz wenigen Dozenten und Assistenten der erweiterten Phil.-Theol. Hochschule gelang die Übernahme an die neu gegründete Universität. Zum 1.8.1972 wurde die ehemalige Phil.-Theol. Hochschule in die Universität Regensburg eingegliedert und aufgelöst.

Diese Vorgeschichte ist den meisten Angehörigen der heute voll ausgebauten und architektonisch, personell sowie apparativ vorzüglich ausgestatteten jungen Universität Regensburg, dem Gastgeber unseres Symposiums, nicht mehr gegenwärtig.

Die nachfolgenden Ausführungen beschreiben die Vorläufer der heute von Kollegen Prof.Dr. K.G. Heumann vertretenen Anorganisch-analytischen Chemie in Regensburg während der Jahre 1951 bis 1955.

2. Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Im Zuge der Erweiterungen der Philosophisch-Theologischen Hochschule wurde im Jahre 1949 mit Prof.Dr. Ulrich Hofmann das Institut für Anorganische und Analytische Chemie gegründet. Von seinen damaligen Assistenten lehren heute als Professoren Armin Weiß und H.-P. Boehm an der Universität München. Nach seiner Berufung an die Universität Heidelberg folgte im Jahre 1951 als Direktor des Institutes Prof.Dr. Robert Klement aus München (Bild 4). Der Vortragende kam im Frühjahr 1952 zu ihm als Assistent.

Robert Klement hatte sich als Schüler von E. Riesenfeld an der Universität Frankfurt/M. im Jahre 1935 über die anorganische und analytische Chemie der Knochen- und Zahnschmelze habilitiert und sich danach zum anorganischen Phosphorchemiker entwickelt. Seine Veröffentlichungen behandelten 1929 die Zusammensetzung der Knochensubstanz, 1933 Hydroxylapatit als Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnschmelze (mit G. Trömmel), 1933 den Fluor- und 1935 den Carbonatgehalt der Knochen und Zähne, 1937 die Synthese der anorganischen Knochen- und Zahnschmelze, 1938 Zahnschmelze und Fluor. Wie man sieht, auch heute noch hoch aktuelle Themen. Es folgte die Synthese und Untersuchung verschiedener Apatite, vor allem von Magnesium (1936)-, Blei(1938)-, Strontium- und Barium (1937)-, Cadmium (1941)- sowie Na/Ca/SO₄ (1939)-Hydroxylapatit. Als neue Derivate der Phosphorsäure wurden die Monothio- sowie Monoamidophosphorsäure (1947) und deren Salze sowie 1954 Phosphoroxotriamid beschrieben. Folgende Bücher stammen aus seiner Feder: Chemische Übungen für Mediziner von 1931 bis 1959 in 6 Auflagen; Chemische Verbindung, eine Einführung in die Chemie (1949); Allgemeine und Anorganische Chemie in einer Übersicht (1949). Besonders hervorzuheben ist die Mitherausgabe des damals bahnbrechenden Anorganisch-chemischen Praktikums von Riesenfeld (57) von 1927 bis 1934, welches später in das bekannte Praktikumsbuch von W. Jander und G. Jander bzw. G. Jander und E. Blasius (49) einmündete. In den Münchner Nachkriegsjahren entstanden die Bände Fluor(1950), Antimon(1951), Wismut (1951), Phosphor(1953) des Handbuches der Analytischen Chemie (Hrsg. W. Fresenius und G. Jander) sowie das Kapitel Phosphor im Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie von G. Brauer (drei Auflagen von 1951 bis 1975).

Prof. R. Klement konnte vor wenigen Tagen, am 12. September 1984, in guter Gesundheit seinen 85. Geburtstag feiern. Er weilt mit seiner Frau und seinem an der Universität Regensburg als Akademischer Direktor tätigen Sohn Ulrich hier bei uns.



Bild 4: Professor Dr. Robert Klement, Direktor des Institutes
für Anorganische und Analytische Chemie der
Phil.-Theol. Hochschule Regensburg, 1951-1955

Räumlichkeiten und apparative Ausrüstung des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie an der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg waren für heutige Begriffe mehr als bescheiden. Das Institut bestand aus einem Büroraum für den Leiter, dessen kleinem Privatlabor, einem entsprechenden Assistentenlabor, einer Chemikalienausgabe mit Lagerraum, einem Assistentenlabor in der Vorbereitung zum großen Hörsaal sowie einem großen und einem kleinen Praktikumssaal. Ersterer beherbergte die anorganisch-analytischen Anfänger-, letzterer die Fortgeschrittenenpraktika. Für die primitive Einrichtung sei der in einer Fensternische aufgestellte Schwefelwasserstoffabzug beispielhaft genannt. Er entließ soviel Schwefelwasserstoff an seine Umgebung, daß an heißen Sommertagen mehrmals in der Woche einer der an den Arbeitsplätzen unmittelbar daneben tätigen Studenten umfiel und von seinen Kollegen an die frische Luft gebracht werden mußte. Die heutigen "MAK-Werte" waren weit überschritten und jetzt würde ein so arbeitendes Institut von den staatlichen Überwachungsbehörden sofort geschlossen werden. Bild 5 zeigt einen Blick auf die Fenster der genannten Nebenräume des Institutes im Erdgeschoß. Für die ärmliche Ausstattung entschädigte der stimmungsvolle Klosterhof in der Mittags- oder Denkpause (Bild 6). Aus der damaligen Zeit sind nur mehr wenige Originalfotos von der Einrichtung der Laboratorien zugänglich. Eines davon zeigt als Bild 7 das Assistentenlabor im Jahre 1952/53.

An Geräten standen für die analytisch-chemischen Arbeiten im Institut zur Verfügung: Reagenz- und Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Pipetten, Büretten, Thermometer, zwei alte analytische Balkenwaagen, wenige Trockenschränke, eine Elektrolyseapparatur. Vom Münchner Universitätsglasbläser konnten auch kompliziertere Glasapparaturen für die präparativen Arbeiten sowie Ionenaustauschersäulen verschiedener Bauarten erhalten werden. Den Transport übernahm Professor Klement während seiner Wochenendfahrten nach und von München. Später kamen aus dem benachbarten Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung von Dr. K. Hannig Leihgeräte für Papierchromatographie und-elektropho-



Bild 5: Nebenräume des Institutes im Erdgeschoß. Fenster 2: Privatlabor von Prof. Klement, 3: Chemikalienausgabe, 4: Assistentenlabor, 5: Chemikalienlager (Foto nach Renovierung September 1984).



Bild 6: Blick in den ehemaligen Klostergarten. Rechts alter Ginkgobaum.



Bild 7: Ansicht des Assistentenlabors im Jahre 1952/53 (Fenster 4 in Bild 5). Der Vortragende bei der Entwicklung neuer Austauschertypen.

rese hinzu. Glanzstück für die Charakterisierung der synthetisierten Präparate war ein Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens (Kristalloflex), das aus Raummangel in einer dafür umgebauten Toilette untergebracht war.

Auch die Besoldung der Angestellten und des Institutsleiters waren mehr als bescheiden. Letzterer war offiziell nur "Lehrbeauftragter" mit einem monatlichen Fixum von etwa 600,-- DM pro Monat im Jahre 1951, zuzüglich Kolleg- und Prüfungsgeldern. Die wissenschaftlichen Assistenten hatten die gleichen Arbeiten wie ihre Kollegen an normalen Universitätsinstituten zu verrichten, erhielten dafür aber nur eine Bezahlung als Hilfsassistenten mit 200,-- bis 250,-- DM pro Monat.

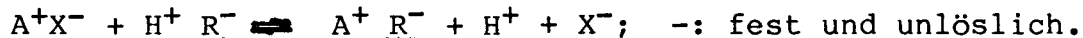
Lassen sie mich nun im folgenden kurz darstellen, was damals mit einem "Nichts" an Geräteausrüstung, einem Minimum an Laborraum und Besoldung geleistet wurde.

3. Wissenschaftliche Arbeiten des Institutes

3.1 Präparative Anorganische Chemie

Auf präparativem Gebiet bildete den Schwerpunkt die Synthese neuer Derivate von Phosphorsäuren. Es sind besonders zu erwähnen Thio-, Amido- und Imidophosphorsäuren (3,5,6,7), außerdem Phosphoroxotriamid und Phosphorthiotriamid (2), Pyrophosphorylchlorid (4), Tetraphosphoryldekachlorid (4), kondensierte Imidophosphate (6). Begonnen wurden Untersuchungen von kondensierten Phosphaten und Metaphosphaten (8).

Interessant im Zusammenhang mit der Tagung "Anorganische Anionen-Analytik" ist das erstmals von Klement 1949 (53) beschriebene und auch damals in Regensburg schon viel verwendete Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen freier Säuren aus ihren entsprechenden wasserlöslichen Salzen durch Umsetzung mit H^+ -Kationenaustauscherharzen nach



Der dabei gefundene und angewendete Umtausch eines Metallkations A^+ stöchiometrisch gegen ein H^+ -Ion und Elution der gebildeten wässrigen Lösung der freien Säure HX beinhaltete schon frühzeitig das Prinzip der Supressor-Säule in der heute so aktuellen und im Mittelpunkt der Tagung stehenden Ionen-Chromatographie.

Regensburger Mitarbeiter auf dem präparativen Sektor waren vor allem O. Koch, G. Biberacher, K.H. Wolf, V. Hille.

3.2 Anwendung von Ionenaustauschern

Nach dem grundlegenden Patent von R.A. Adams und E.L. Holmes (1935) waren organische Ionenaustauscherharze in den Jahren 1936 bis 1939 erstmals in der IG-Farbenindustrie, Farbenfabrik Wolfen, von Griebach (46) und seinen Mitarbeitern W. Hagge, H.

Lauth, E. Meier, G. Naumann, A. Richter, Wasenegger zu kommerziellen technischen Produkten entwickelt worden. Schon 1939 wurden Ionenaustauscherharze durch O. Samuelson (58) in Schweden in die Analytische Chemie eingeführt. Die ersten systematischen Arbeiten hierüber in Deutschland stammten von R. Klement (50, 51, 52), einzelne Beiträge kamen von (65, 45).

3.2.1 Trennung Kationen von Anionen

Nach Vorversuchen 1940 in Frankfurt wurde 1943/44 in Prag das den klassischen Kationentrennungsgang störende Phosphat an einer Säule des Kationenaustauscherharzes Wofatit KS in H^+ -Form abgetrennt (50). Anschließend konnten die Kationen mit Salzsäure eluiert und störungsfrei weiterverarbeitet werden. Gleichzeitig war auch die Abtrennung von störendem Oxalat und Tartrat (52) sowie eine Natriumbestimmung neben Phosphat mit vorangehender Abtrennung an dem Anionenaustauscher Wofatit M untersucht, aber erst 1947 veröffentlicht worden (51).

3.2.2 Trennung von Kationen untereinander nach selektiver Anionenkomplexbildung

Kationen waren von Anionen und umgekehrt an Kationen- sowie Anionenaustauscherharzen getrennt worden. Angeregt durch die Schwierigkeiten bei der quantitativen Abtrennung von störendem Molybdän im Kationentrennungsgang des Praktikums hatte der Vortragende versucht, Kationen von Kationen am Kationenaustauscher durch selektive Anionenkomplexbildung des abzutrennenden Metallions zu trennen (59). In stark zitronensaurer Lösung bildet nur Molybdän (mit Titan, Arsen und Antimon) ausreichend stabile Anionenkomplexe. Die übrigen Kationen des Trennungsganges werden vom H^+ -Kationenaustauscher gebunden, während Molybdän als Anion zusammen mit störendem Phosphat, Oxalat, Tartrat und Fluorid in den Durchlauf geht. Anschließend lassen sich die Kationen mit 4N Salzsäure eluieren und störungsfrei weiterverarbeiten.

In viel umfangreicheren Arbeiten war in den USA im Rahmen des Manhattan-Projektes zur Herstellung der ersten Atombombe schon vorher das Prinzip der selektiven Anionenkomplexbildung, kombiniert mit einer Chromatographie am Ionenaustauscher, angewendet worden (43). Diese 1947 veröffentlichten und in Deutschland erst später zugänglichen Arbeiten waren zunächst nicht bekannt.

In Regensburg hat R. Klement diese Trennung des Molybdäns von Blei, Kupfer, Vanadium, Nickel, Eisen und Chrom eingehender untersucht und zu quantitativen Bestimmungen der genannten Schwermetalle ausgearbeitet (10).

3.2.3 Trennung von Kationen untereinander durch selektive Solvatkomplexbildung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Der H^+ -Kationenaustauscher als Säure in BRØNSTEDschen Protolysegleichgewichten, die Theorie der Ionenpaarbildung und schwacher Elektrolyte sowie die andersartige Komplexbildung gelöster Metallionen in nichtwässrigen, jedoch protonenhaltigen Lösungsmitteln gab Veranlassung (12) (19), nach neuartigen Trenneffekten für Metallionen untereinander an Ionenaustauschern durch Übergang vom Lösungsmittel Wasser zu protonenhaltigen nichtwässrigen Lösungsmitteln zu suchen. Als Folge andersartiger Solvatkomplexbildung des gelösten Metallions mit den Molekülen des nichtwässrigen Lösungsmittels und dessen Protolysenprodukten waren ganz andere Trenneffekte als unter vergleichbaren Bedingungen in Wasser zu erwarten (12). Auf diese Weise wurden in den Lösungsmitteln Eisessig, konz. Schwefelsäure, Pyridin, geschmolzenem Acetamid und Harnstoff (Smp. $132^{\circ}C$) in den Jahren 1952/4 mit H^+ -Dowex 50 und OH^- -Amberlite IRA 400 zahlreiche neue qualitative und halbquantitative Trenneffekte gefunden (12,38,19).

Zum Beispiel (19) lösen sich Nickel- und Kobaltsulfat in geschmolzenem Harnstoff mit hellgrüner bzw. tief blauer Farbe,

nach Zugabe von OH^- -Amberlite IRA 400 entfärbt sich die Lösung, Nickel bleibt in Lösung und Kobalt geht mit blauer Farbe an den Anionenaustauscher. Es kann anschließend mit heißem Wasser eluiert werden, da im wässrigen System Kobalt am Anionenaustauscher nicht gebunden wird. Unabhängig davon hatten im gleichen Jahre Burstall, Wells et al. (44) Gold, Silber von Kobalt durch Elution der Cyanide vom Anionenaustauscher mit organischen Lösungsmitteln getrennt.

Es handelte sich dabei um ein neues Prinzip zur Trennung von Metallionen untereinander durch stark unterschiedliche Solvatomplexbildung am Ionenaustauscher in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Dieses Gebiet ist später von Korkisch et al. durch Anwendung wasserähnlicher nichtwässriger Lösungsmittel, teilweise im Gemisch mit Wasser, erfolgreich weiter ausgebaut worden.

3.2.4 Ionenaustauschersäulen

Einer der wesentlichen Vorteile von Ionenaustauschreaktionen mit Lösungen ist ihre einfache Automatisierbarkeit durch den Säulenbetrieb. Optimale Ionenaustauschersäulen sollten (a) nicht leerlaufen, (b) entstehende Luftblasen selbsttätig entfernen, (c) konstante Durchlaufgeschwindigkeit ermöglichen, (d) durch lockere Packung auch bei feinkörnigen Harzen ausreichende Durchlaufgeschwindigkeit ermöglichen, (e) gegebenenfalls Temperaturkonstanz, Heizung oder Kühlung erlauben sowie (f) größere Totvolumina im Harzbett und dementsprechend große Elutionsmittelvolumina vermeiden (14).

Die Einführung peristaltischer Pumpen hat seit etwa fünfzehn Jahren einen Teil dieser Probleme gelöst (a, c, d). Sollen heute jedoch Säulen ohne kostspielige Pumpen betrieben werden, zum Beispiel bei nur gelegentlicher Benutzung oder im Praktikum, so sieht man wieder wie vor dreißig Jahren primitivste Formen, bestehend aus einem einfachen Rohr, sogar ohne Vorratsgefäß und Leerlaufschutz. Die verbesserten Techniken sind in Vergessenheit geraten. Daher sind auch heute noch einige im damaligen Regensburger Institut entwickelte und verwendete Säulenformen von Interesse.

R. Klement (10) verwendete eine Säule nach Bild 8, die mit wahlweise normal von oben nach unten oder auch von unten nach oben strömender Flüssigkeitssäule arbeitet. Bindet man die Ionen im Aufwärtsstrom von unten nach oben, so wird nur die unterste

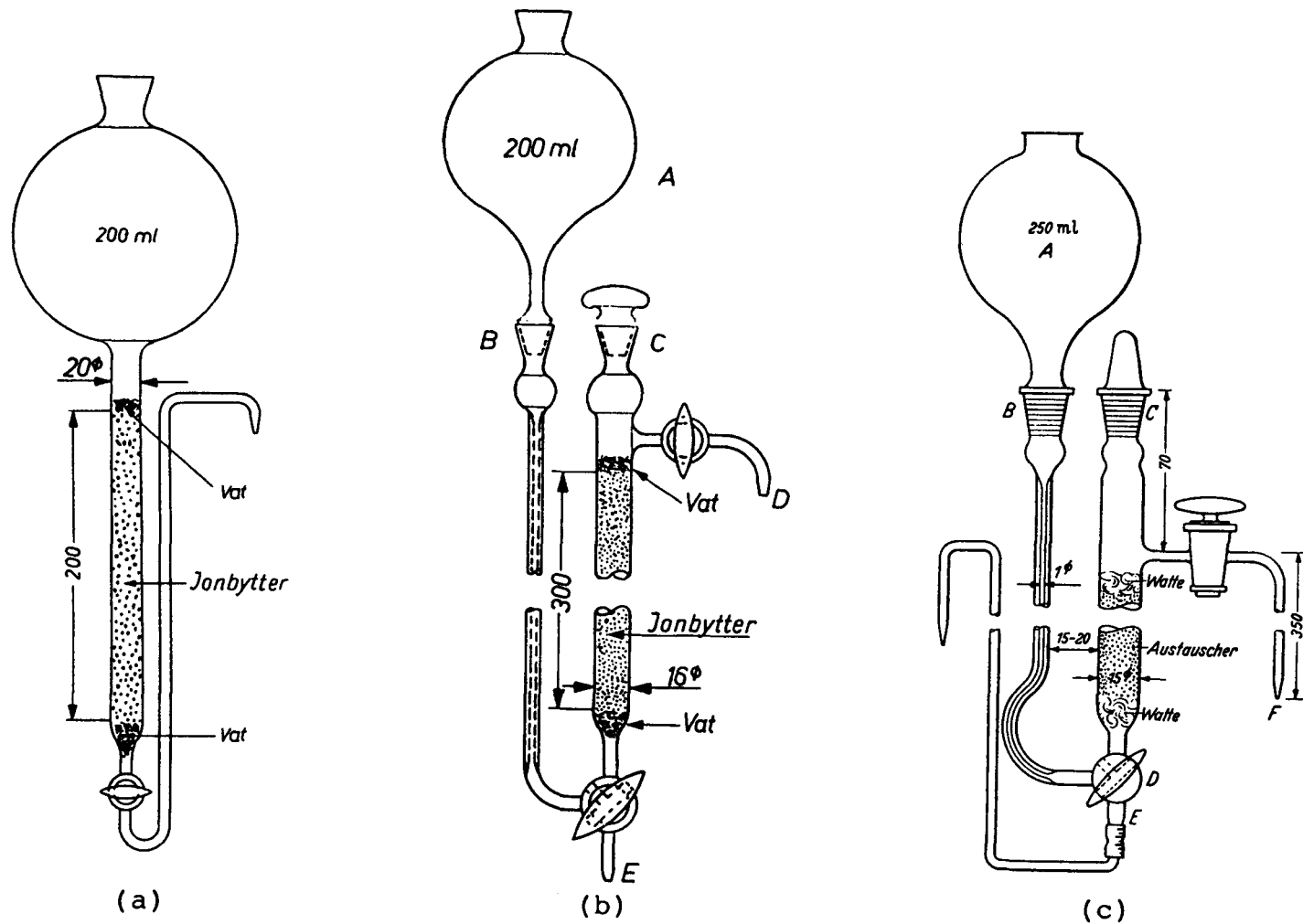


Bild 8: Ionenaustauschersäulen nach R. Klement (10,11)

(a) mit Schutz vor Leerlaufen

(b) mit wahlweisem Betrieb von oben nach unten und umgekehrt, verbessert nach Kortüm, Kortüm-Seiler und Finckh

(c) dsogl., zusätzlich mit Leerlaufschutz bei Betrieb von oben nach unten

Harzschicht beladen, die danach von oben nach unten mit einem Minimum an Elutionsmittel aus der Säule eluiert werden kann. Bei der Bindung von Ionen im Aufwärtsbetrieb verhindert der oben angebrachte Hahn ein Leerlaufen der Säule.

Die Säule (14,39) von Bild 9a,b arbeitet nur mit aufsteigendem Flüssigkeitsstrom und kann daher auch nicht leer laufen. Außerdem wird dadurch eine lockerere Säulenpackung erreicht. Es können Vorratsbecher unterschiedlicher Größe aufgesetzt werden. Die Säule ist handlich und hat keine leicht zerbrechlichen Außenteile. Sie läßt sich sehr einfach in ein Thermostaten-, Heiz- oder Kühlbad stellen. Der weitgehende Ausschluß der Laborluft ist besonders für Redoxaustauscher günstig.

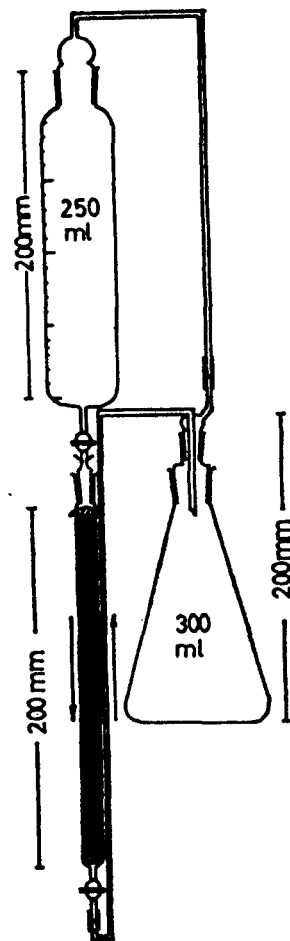
Die für Arbeiten mit Redoxaustauschern bestimmte Säule nach Bild 9c arbeitet unter vollständigem Luftausschluß. Das erforderliche Waschwasser wird in der vorgeschalteten Säule B mit reduziertem Leukoindigodisulfonat-Anionenaustauscher (z.B. Serdoxid, Fa. Serva) von Spuren gelösten Luftsauerstoffs befreit. Die eigentliche Redoxaustauschersäule 1 enthält ein mit Stickstoff spülbares Vorratsgefäß 2. Der in 7 erhaltene Durchlauf wird unter Inertgas aufgefangen und kann dort oxidimetrisch titriert werden (39).

Mitarbeiter auf dem Ionenaustauschergebiet waren B. Sansoni, H. Sandmann, A. Kühn, J. Schmidt und W.O. Schmidt.

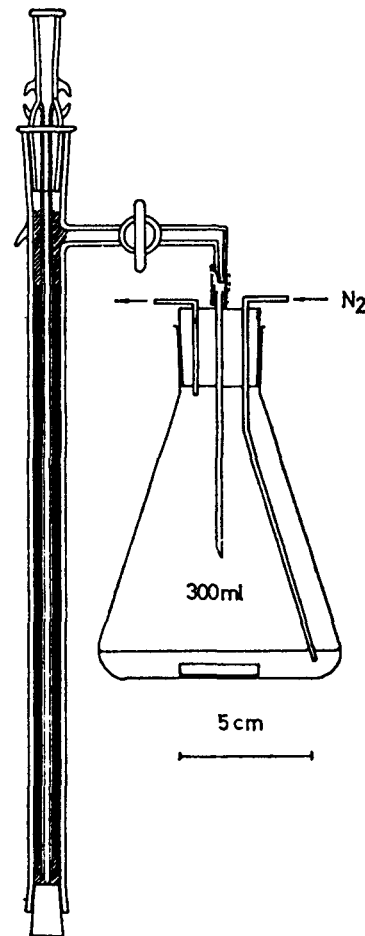
3.3 Papierchromatographie und Papierelektrophorese von Phosphaten

Im benachbarten Dörnberg-Palais befand sich das Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung (heute: Mineralogisches Institut). Dort hatten sich Prof.Dr. W. Graßmann und Dr. K. Hannig frühzeitig mit der Papierchromatographie von Aminosäuren beschäftigt.

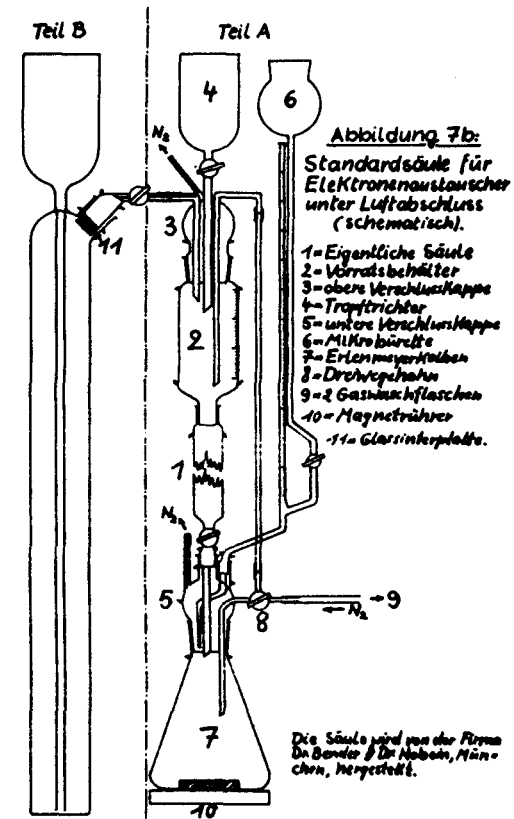
Dadurch angeregt, wurden 1952/53 Poly- und Metaphosphate durch Papierchromatographie getrennt (22), welche kurz zuvor von J.P. Ebel sowie H. Grunze und E. Thilo (48) beschrieben worden war.



(a)



(b)



(c)

Bild 9: Säulen für Ionen- und Redoxaustauscher nach (39,40)

- (a) mit Leerlaufschutz und unter Ausschluß von Laborluft (40)
- (b) Betrieb von unten nach oben, mit variablem Vorratsgefäß und gegebenenfalls Luftabschluß (40)
- (c) Säule für Messungen an Redoxaustauschern, mit vorgeschalteter Sauerstoffentfernung an einer Redoxaustauschersäule sowie oxidimetrischer Titration im Durchlauf, alles unter strengem Ausschluß von Luftsauerstoff (39)

Es folgte die Papierchromatographie der Amido- und Imidophosphate (26). Graßmann und Hannig (47) hatten 1949/50 die Papierelektrophorese, unabhängig von E.L. Durrum und H.M. Strain in den USA, entwickelt. Mit einem von dort geliehenen Gerät Elphor H (Fa. Bender und Hohbein) wurde die eindimensionale Papierelektrophorese zur Trennung der kondensierten Phosphate eingesetzt (21,22). Ab 1957 stand auch das Gerät für zweidimensionale, kontinuierliche Papierelektrophorese (47) zur Verfügung. Es ermöglichte die trägerfreie Trennung und Isolierung im Mikromaßstab (23,25).

Wiederum mit einem Leihgerät aus dem Dörnberg-Palais wurde 1956/57 mit L. Baumgartner die Hochspannungs-Papierelektrophorese nach G. Werner und O. Westphal (64) erstmals für Trennungen in der anorganisch-chemischen Analyse eingesetzt (27). Sie erzielte für kondensierte Poly- und Metaphosphate die besten Trennungen. So ergab gealtertes Grahamsches Salz 7 deutlich voneinander getrennte Fraktionen, von denen zwei nicht identifizierte dem damals noch nicht entdeckten Penta- und Hexametaphosphat zugeschrieben wurden. Die Anionen des höhermolekularen Grahamschen und Kurrolschen Salzes konnten zu breiten Bändern auseinander gezogen werden (27).

Die Papierelektrophorese anorganischer Anionen und Kationen wurde später von Blasius in Berlin und Saarbrücken erfolgreich ausgebaut.

3.4 Klassisch-chemische Trennungen durch Lösung und Fällung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Die eingangs erwähnte Beschäftigung mit dem (a) BRØNSTEDschen Protolysengleichgewicht in nichtwässrigen Lösungsmitteln, (b) damals 1951 in Kopenhagen laufende Arbeiten von J. Bjerrum über die Kinetik der stufenweisen Komplexbildung in nichtwässrigen Systemen bei extrem tiefen Temperaturen sowie (c) die gute Kenntnis des klassischen Kationentrennungsganges in wässriger Lösung im analytischen Praktikum ließen erwarten, daß in

nichtwässrigen Lösungen nicht nur Komplexbildungs-, sondern auch Lösungs- und Fällungsreaktionen anders verlaufen als in Wasser und eine Fülle neuartiger Trenneffekte zu erwarten sind. Die Möglichkeit, eine Vielzahl halbquantitativer Lösungs- und Fällungsversuche auszuführen, boten (d) kleine "Miniatur-Forschungsarbeiten" am Ende des qualitativen und des quantitativen Anfängerpraktikums, die an Stelle der als langweilig empfundenen Prüfungs- oder Abschlußanalyse eingeführt wurden.

Hunderte von halbquantitativen Lösungsversuchen (29) mit jeweils etwa 120 bis 140 gängigen anorganischen Salzen der Chemikalienausgabe in den Lösungsmitteln Dioxan, Pyridin, Dimethylformamid, Eisessig, geschmolzenem Acetamid, Wasser, geschmolzenem Harnstoff, Formamid und konz. Schwefelsäure zeigten ein zunehmendes Lösungsvermögen in dieser Reihenfolge von etwa 3 % auf 92 % der untersuchten Salze. Die Ausnutzung unterschiedlicher Löslichkeiten verschiedener Salze des gleichen Metallkations in nichtwässrigen Lösungsmitteln ermöglichte eine chemische Phasenanalyse der Salze im festen Ausgangsgemisch (29). Es war dies eine damals noch ungewohnte Analysenmethode für die Feststellung des Bindungszustandes der analysierten Elemente, Teil einer heute unter dem Namen "Speciation" wichtig und bekannt gewordenen Analysenaufgabe. In größerem Umfange wird die Phasenanalyse allerdings mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie durchgeführt.

Einige tausend Fällungsversuche von jeweils etwa 20 Metallkationen mit etwa 15 anorganischen Anionen in nichtwässrigen Lösungen führten zu einer Vielzahl neuartiger Fällungs- und Trenneffekte. Sie wurden später von 1957 bis 1965 in Marburg/Lahn fortgesetzt und teilweise durch konduktometrische Titration näher untersucht. Diese Untersuchungen führten mit R. Stolz (62) zu einem kleinen Kationentrennungsgang im Lösungsmittel Eisessig mit ganz anderen Fällungsgruppen, zum Beispiel der Fällung von Ag, Te, Pb, Cu, Cd mit Rhodanid oder Bi, Zn, Ba, Sr, Mg, $\text{NH}_4(!)$ mit Sulfat. Ein Teil dieser Niederschläge löst sich auf dem Filter mit Wasser. Die beobachteten neuartigen Fällungen waren allerdings häufig nur fast, nicht aber voll-

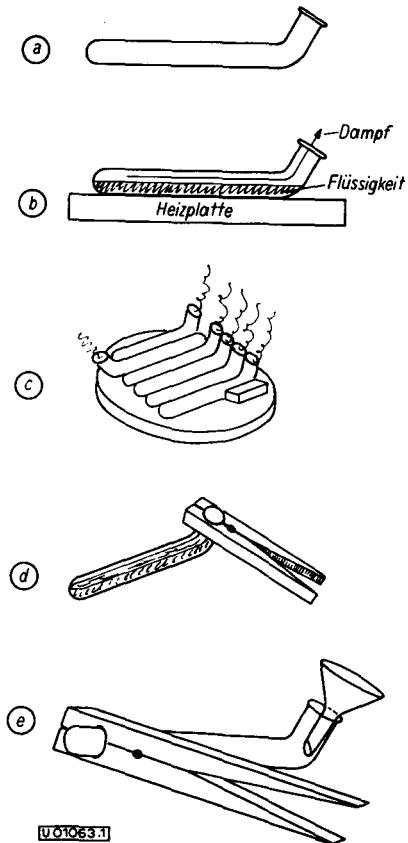
ständig quantitativ. Dies dürfte durch die nur teilweise Dissoziation gelöster Salze bzw. deren Ionenpaarbildung in nichtwässrigen Systemen mit niedriger Dielektrizitätskonstante zusammenhängen.

Um die Filtrate der vielen Fällungen einfach und zeitsparend eindampfen zu können, wurde die gebogene Form des Reagenzglases (30) entwickelt sowie ein quadratisches Reagenzglasgestell aus Plexiglas für jeweils 100 Reagenzgläser verwendet. Das gebogene Reagenzglas (Bild 10) wird waagrecht auf die Heizplatte gelegt und erlaubt wegen der vervielfachten Flüssigkeitsoberfläche ein wesentlich rascheres Eindampfen als bei der üblichen senkrechten Arbeitsweise. Der fast allseitige Abschluß durch die Glaswandung verhindert ein stärkeres Verspritzen. Außerdem können etwa zehn Lösungen gleichzeitig eingedampft werden.

3.5 Analytik von Uranerzen

Ende der vierziger Jahre war die von Dr. Kummer nach dem Kriege im Fichtelgebirge begonnene Uranprospektion von der Max-Hütte bei Sulzbach-Rosenberg im Regensburger Raum übernommen worden. Professor R. Klement wurde Mitarbeiter für die dortige Uranerzanalytik. Er hat in seinem Privatlabor in Regensburg viele Uranerze insbesondere Torbernit und Autunit, auf Uran, Schwermetalle und Phosphat analysiert. In diesem Zusammenhang hat er in Regensburg ein Ionenaustauscherverfahren zur Abtrennung des Urans von störenden Schwermetallen und Phosphat am Kationenaustauscher nach dem Prinzip der schon beim Molybdän beschriebenen selektiven Anionenkomplexbildung ausgearbeitet (17).

In diese Zeit fallen auch zwei Patente Klements über die Auslaugung feinst gemahlener Aufschlammungen von Uranerzen bzw. uran-



U01063.1

Bild 1. Reagensglas mit abgebogenem Oberteil
a) Ansicht, b) beim Eindampfen, c) serienweises Eindampfen,
d) Ablegen, e) Filtrieren

Bild 10: Gebogene Form des Reagenzglases (30)

Die (a) gebogene Form erlaubt (b) waagrechte Ablage von (c) mehreren Gläsern auf einer Heizplatte, mit Hilfe eines Reagenzglashalters (d) auch einzeln auf dem Labortisch oder (e) zur Filtration. Durch die waagrechte Lage nach (b) wird die Oberfläche der Flüssigkeit vervielfacht, die Verdampfungsgeschwindigkeit stark erhöht und ein Verspritzen verringert.

haltiger Gesteine mit der Suspension eines festen Kationenaustauscherharzes (31,32). Nach der Umsetzung wurden die relativ großen Harzkörner von der behandelten Suspension abgesiebt. Es war dies ein frühes Beispiel für die technische Anwendung des Kontakt-Ionenaustausches zwischen zwei festen Phasen unter Vermittlung einer wässrigen Lösung.

4. Modelle für Ionenaustauscher und neue Austauschertypen

Vom Altertum bis weit in die Neuzeit war es eine Grundregel für die Ausführung chemischer Reaktionen, daß "Corpora non agunt nisi fluida sive solute". Die Einführung fester organischer Ionenaustauscherharze in den vierziger- und fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts brachte die grundlegend neue Erkenntnis, daß die Umsetzung mit einem geeigneten festen und unlöslichen Reagenz gegenüber der bis dahin üblichen Reaktionsführung in homogener Ausgangslösung grundlegende Vorteile haben kann.

In der Pionierzeit gingen Anregungen für neue Anwendungen von Ionenaustauscherharzen in der Analytischen Chemie eindeutig von primitiven chemischen Modellen aus, die jeweils verschiedenen Anwendungsgebieten entnommen waren. Jedes Modell brauchte dabei nur einen Teil der Wirklichkeit wiederzugeben. Diese Modelle stellten die Verbindung mit dem Gedanken- und Erfahrungsgut des Anwendungsgebietes her. Demgegenüber blieben die umfassenden und komplexen Theorien des Ionenaustausches als Grenzfall von Adsorption, Verteilung oder osmotischem DONNAN-Membrangleichgewicht zunächst ohne nennenswerten Einfluß, wenn man von der Ionenaustauschchromatographie der Seltenen Erden im Manhattan-Projekt absieht (43).

Da über diese einfachen Modelle kaum zusammenfassend geschrieben wurde (38), sollen sie im folgenden behandelt werden, soweit sie im Klementschen Arbeitskreis in Regensburg und in dessen Umfeld Verwendung fanden oder sich daraus ableiteten.

4.1 Feste, unlösliche Reagenzien

Als Sonderfall organischer chemischer Reagenzien sind Ionenaustauscher (1) auch während ihrer Anwendung fest, können jedoch (2) als Folge geeigneter poröser und hydrophiler Mikrostruktur stöchiometrisch mit gelösten Reagenzien reagieren. Das feste Reagenz hat (3) die Gestalt makroskopischer Körner oder Kugeln mit optimalen mechanischen Eigenschaften. Es kann daher (4) in Säulen aufgeschichtet werden. Das ermöglicht eine (5) automatische, (6) halbkontinuierliche und darüber hinaus (7) chromato-

graphische Reaktionsführung. Durch die (8) in jedem Säulenabschnitt wiederholte und damit vervielfachte Gleichgewichtseinstellung können unvollständige Reaktionen vollständiger ablaufen. Da das Reagenz, zumindest grundsätzlich, (9) absolut unlöslich ist, wird die behandelte Lösung selbst bei hohem Reagenzüberschuß nicht durch diesen verunreinigt, abgesehen von stöchiometrisch ausgetauschten Ionen wie H^+ , Na^+ ; OH^- , Cl^- . Dadurch (10) erübrigt sich eine anschließende Reinigung der Lösung vom Reagenzüberschuß. An den (11) im Gerüst mit konstanter Konzentration verankerten reaktionsfähigen Gruppen ($-SO_3H$, $-COO^-$; $-NH_2$, $-NR_3^+$) lassen sich auch hochverdünnte Stoffe aus großen Lösungsvolumina bei gleichbleibend hoher Reagenzkonzentration umsetzen. Da (12) das feste Reagenz vollständig reversibel reagiert, kann es regeneriert und mehrhundertfach wiederverwendet werden. Das ist besonders für technische Anwendungen bedeutsam.

Zu den Nachteilen gehören vor allem (1) die infolge der Partikel- oder/und Filmdiffusion längeren Reaktions- und Waschzeiten sowie (2) die in der festen Phase nicht weiter vergrößerbare Reagenzkonzentration. Gelegentlich kann eine (3) Allgemeinadsorption von Molekülen aus der Lösung stören. Bei der Synthese des unlöslichen Reagenz bereitet (4) die Erzielung einer gleichmäßig porösen, quell- und benetzbaren, reaktionsfähigen Struktur häufig größere Schwierigkeiten als die (5) Verankerung der reaktionsfähigen Gruppen in der Matrix.

Dies sind, zusammenfassend, zum Teil erstaunliche Vorteile der heterogenen Reaktionsführung zwischen Lösung und festem, unlöslichen Reagenz.

4.2 Doppelte Umsetzungen

In der Einteilung chemischer Reaktionen in Lösung nach Charlot oder Schwarzenbach bilden "doppelte Umsetzungen" zwischen einem gelösten Salzpaar nach



eine der umfangreichsten Gruppen. Durch Weglassen des unwesentlichen Ions X^{\mp} erhält man die allgemeine Ionenaustauschreaktion in homogener Lösung:



Im Gedankenversuch kommt man vom gelösten Reagenz R bzw. BR zum festen Ionenaustauscher R, wenn man ein geeignetes Reagenz-Ion R⁺, zum Beispiel Vinylstyrolsulfonat, durch Polymerisation zu einer makroskopisch sichtbaren Kugel R⁺ anwachsen läßt.

Der feste Kationenaustauscher besteht nach dieser Auffassung aus einem makroskopischen Reagenz-Anion R⁻, der Anionenaustauscher aus einem ebensolchen Kation R⁺. Beide halten zum Ladungsausgleich in ihrem mikroporösen Netzwerk bewegliche Gegenionen fest, die durch andere, gleichsinnig geladene Ionen stöchiometrisch ausgetauscht werden können. Der Ionenaustausch am festen Ionenaustauscher wird formal als doppelte Umsetzung zwischen einem Salzpaar aufgefaßt, von denen das eine (AX) normal gelöst ist, das andere (BR) hingegen ein festes und unlösliches Ion R⁻ bzw. R⁺ besitzt.

4.3 Unlösliche Fällungsreagenzien

Der wichtigste Fall von doppelten Umsetzungen in homogener wässriger Lösung sind die klassischen Fällungsreaktionen:



Dabei bildet sich aus der vorher homogenen Lösung eine feste Phase AR. Sie kann durch Zentrifugieren oder Filtrieren mechanisch von dem in Lösung bleibenden Salz BX abgetrennt werden.

Beide Vorgänge zusammen haben die Fällungsreaktion zur wichtigsten klassischen Trennmethode gemacht. Charakteristisch ist einerseits die Kompliziertheit der Phasenneubildung und andererseits die erzielbare hohe Selektivität der Trennung von A und B. Erstere erschwert es häufig, Niederschläge AR mit solcher mechanischer Makro- und Mikrostruktur zu erzeugen, daß sie eine optimale Phasentrennung ermöglichen. Die zweite Eigenschaft erlaubt eine überraschend große Auswahl an selektiven Trennungen. Als Nachteil ist zu werten, daß Phasentrennung und Phasenneubildung zwei verschiedene Vorgänge sind.

Vom gelösten Fällungsreagenz R kommt man dadurch zum Kationen- bzw. Anionenaustauscher R, daß das Fällungsreagenz nach 4.2 bereits vor Ausführung der Fällung im vorausgehenden Fabrikations-

tionsprozeß die Form fester Kugeln oder Körner mit optimaler mechanischer Beschaffenheit für die Phasentrennung erhalten hat. Dies ergibt alle unter 4.1 genannten Vorteile.

Am entscheidendsten sind der Wegfall der komplizierten Phasen-neubildungsreaktion, die stets optimale mechanische Beschaffenheit des Reaktionsproduktes A_R , die Möglichkeit des Aufschichtens von R in einer Säule und der Wegfall des Transportes von A_R in ein gesondertes Phasentrennungsgerät. Andererseits hat die Vielfalt von selektiven Trenneffekten zwischen den Metallkationen und Anionen in Lösung einer extremen Unselektivität Platz gemacht. Es werden alle Arten gelöster Kationen A^+ an den unlöslichen festen Kationenaustauscher R^- gebunden; entsprechendes gilt für die Anionen A^- am Anionenaustauscher R^+ . Geblieben sind lediglich zweitrangige Selektivitätsunterschiede zwischen I-, II- oder III-wertigen Kationen bzw. Anionen.

Bei der Ausarbeitung der selektiven Abtrennung des Molybdäns von allen anderen Kationen des Trennungsganges in 3.3 hatten die optimale Beschaffenheit des Niederschlages AR und die "Fällbarkeit" aller übrigen Metallkationen A des qualitativen Kationentrennungsganges geleitet.

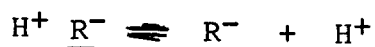
4.4 Festsäure, Festbase nach Liebig-Arrhenius

Bereits R. Griesbach (46) betrachtete 1939 den mit H^+ -Ionen beladenen Kationenaustauscher gelegentlich als Festsäure und den OH^- -Anionenaustauscher als Festbase. So vermag der feste H^+ -Kationenaustauscher die wässrige Lösung einer Lauge zu neutralisieren, die Lösung von Natriumcarbonat zum Aufbrausen zu bringen und ein auf die nassen Körner aufgedrücktes Universalindikatorpapier tief rot zu färben. Der OH^- -Anionenaustauscher neutralisiert eine Säurelösung, entwickelt aus Ammoniumnitratlösung Ammoniak und färbt aufgedrücktes, feuchtes Indikatorpapier tief blau.

Der mit Metallkationen beladene Kationenaustauscher und der mit Anionen beladene Anionenaustauscher sind nach diesen Vorstellungen Salze mit einem makroskopischen Anion bzw. Kation.

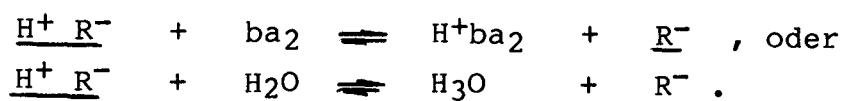
4.5 Festsäure und Festbase nach BRØNSTED

Als Folge der Unsymmetrie der BRØNSTEDschen Definition (42) liegen die Verhältnisse hier anders. Der H^+ -Kationenaustauscher ist wegen



zwar auch nach BRØNSTED eine Säure, das negativ geladene Gerüst \underline{R}^- jedoch deren korrespondierende Base ba_1 (12).

In protonenhaltigen Lösungsmitteln (Base ba_2) bildet sich ein Protolysegleichgewicht nach



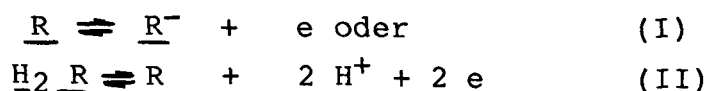
Es ist ein Nachteil der BRØNSTEDschen Definition, daß umgekehrt der OH^- -Anionenaustauscher nicht mehr als Base, sondern nur als "Salz" aufgefaßt werden kann.

Die BRØNSTEDschen Auffassungen gaben Anlaß, Ionenaustauscherharze zu Trennungen von Metallionen in protonenhaltigen nichtwässrigen Lösungsmitteln anzuwenden (12, 19, 38). Stärker basische Lösungsmittel als Wasser (Amine, flüssiger NH_3) sollten die $-COOH$ Gruppen schwach saurer Kationenaustauscher stärker als in Wasser dissoziieren und damit besseren Ionenaustausch ermöglichen. Entsprechend sollten stark saure Lösungsmittel (CH_3COOH , konz. H_2SO_4) die Abdissoziation der H^+ im Kationenaustauscher verringern und das Kationenaustauschvermögen abschwächen. In Lösungsmitteln, die kleinere Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Wasser haben, dissoziieren gelöste Salze infolge Ionenpaarbildung häufig nur teilweise. Hinzu kommt noch die ganz andersartige Solvatkomplexbildung mit dem Lösungsmolekül und dessen Protolyseprodukten.

4.6 Redox- bzw. Elektronenaustauscher

Nach doppelten Umsetzungen von Salzpaaren mit den darin enthaltenen Fällungsreaktionen bilden Redox- oder Elektronenaustauschreaktionen eine andere große Gruppe chemischer Reaktionen in Lösung. Die unter 4.1 und 4.2 geschilderten Vorstellungen gaben 1950/51 (33) Anlaß, das Prinzip der heterogenen Reaktionsführung von Ionenaustausch- auf Elektronenaustausch- bzw. Redoxreaktionen zu übertragen. Dies erfolgte zunächst unabhängig von vorausgegangenen Arbeiten von R. Griebach, H. Lauth, E. Meier 1944 in Wolfen sowie H.G. Cassidy, I.H. Updegraff 1949 in den USA.

Man braucht dazu in Analogie zu 4.1 und 4.3 nur die gelöste reduzierte Form des Redoxmittels zu einem makroskopischen Korn oder einer Kugel anwachsen zu lassen. Dann waren nach



sowohl die reduzierte als auch die oxydierte Form des Reagenzes fest und unlöslich, sofern man von den bei (II) in die Lösung abgegebenen $2 H^+$ absieht. Die auf diese Weise fest und unlöslich gemachten Reduktions- und Oxidationsmittel sollten die unter 4.1 genannten Vor- und Nachteile haben. Gegenüber den bekannten Metall- oder JONES-Reduktoren (in Säulen aufgeschichtete Körner von metallischem Zink oder Cadmium) haben sie den großen Vorteil, nicht nur in der reduzierten, sondern auch in der oxidierten Form vollständig unlöslich und dadurch regenerier- und wiederverwendbar zu sein. Der Säulenbetrieb erlaubt einfachen Aufschluß von Luftsauerstoff während der Reaktion.

Es wurden in Regensburg zwei verschiedene Wege beschritten, um zu solchen Redoxaustauschern zu gelangen:

- 1) Bindung geeigneter reversibler, später auch irreversibler Redox-Ionen an geeignete Ionenaustauscherharze (33),
- 2) chemische Verankerung organischer Redoxgruppen an geeignete Harzgerüste (35,36).

Für erstere wurde damals der Name Redox-Ionenaustauscher, für letztere Redoxit vorgeschlagen. Beide Bezeichnungen sind in den Jahren danach auch als Stichwort in die Chemical Abstracts aufgenommen worden.

Zur Herstellung von Redox-Ionenaustauschern wurden vor allem Leukoindigodisulfonat (33), Anthrahydrochinon (35), Sulfit, Thiosulfat, Dithionit und Aminoiminomethansulfinat (40) an stark basische Anionenaustauscherharze gebunden. Beispiele für kationische Redoxsysteme am Kationenaustauscher waren $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Methyleneblau (33), Kristallviolett (39) und andere (40). Zur Synthese von Redoxiten wurde Leukomethyleneblau/Methyleneblau zuerst in einem Bakelithharz gebunden (36) und dann in das Polystyrolgerüst des Diazoniumsalzes von Polyaminostyrol eingebaut (39).

Im Regensburger Institut wurden Redoxaustauscher im Jahre 1952 erstmals in die Analytische Chemie eingeführt (33,35,39). Mit ihnen wurden (a) gelöste Moleküle wie Sauerstoff, Brom und Chlor in Wasser reduziert und damit entfernt (33,39), (b) höherwertige Ionen zu niederwertigen reduziert, zum Beispiel Eisen(II) zu Eisen(III) mit anschließender oxidimetrischer Bestimmung (33, 40), (c) die Ionen edlerer Metalle vom Gold bis herab zum Cadmium selektiv am Sulfit-, Dithionit- oder Aminoiminomethansulfinat-Anionenaustauscher zum Metall reduziert und dadurch von den übrigen Metallen, auch aus konzentrierten Salzlösungen, abgetrennt (33,40). Über diese in Regensburg begonnenen und 1957 bis 1965 in Marburg/Lahn fortgesetzten Arbeiten wurde an anderer Stelle zusammenfassend berichtet (40). Darin wurde auch die chromatographische Trennung der Edelmetalle Gold, Kupfer, Nickel an einer dünnen Säule des Dithionit-Anionenaustauschers als eines der ersten Beispiele einer Redox-Chromatographie beschrieben.

Organische Redoxite haben sich in der Folgezeit nicht in dem Maße durchgesetzt wie Ionenaustauscherharze. Das dürfte mit daran gelegen haben, daß ein organisches Kunstharzgerüst gegen vielfach wiederholte Oxydationszyklen während der Anwendung oder Regeneration nicht so stabil ist wie Ionenaustauscherharze gegenüber doppelten Umsetzungen von Ionen.

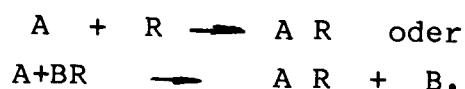
Einen damals zwar bereits naheliegenden, aber nicht in diesem Maße erwarteten Durchbruch erreichten Redoxaustauscherharze unter dem Namen "organische elektrische Leiter" auf der Basis von Polyacetylenen für die Leitung des elektrischen Stromes. Es ist dies gegenwärtig ein aktuelles und zukunftssträchtiges Gebiet der angewandten Physik, das auch unter dem Namen "Organische Metalle" bekannt geworden ist.

Die Vorhersage einer solchen Möglichkeit ist bereits in der Veröffentlichung (33) aus dem Jahre 1952 angedeutet. Es heißt dort: "Auch kommt Anwendung als Redoxelektrode in Form von Pulvern, Körnern und besonders Membranen, Platten oder Stangen in Betracht". Weiterhin ist nicht uninteressant, daß bereits 1953 W. Grassmann dem Vortragenden vorschlug, "auch Polyacetylene als Redoxaustauscher zu untersuchen; sie sollten eine elektrische Leitfähigkeit erwarten lassen". Das Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit war bereits durch den Namen "Elektronenaustauscher" für diese Klasse organischer Kunstharze nahegelegt.

4.7 Unlösliche Farbreagenzien

Als nächstes Beispiel wurde das Prinzip der heterogenen Reaktionsführung an festen und unlöslichen Reagenzien auf Farbreaktionen übertragen (13,60). Diese bilden die Grundlage eines wesentlichen Teiles der qualitativen Nachweise sowie auch der quantitativen Bestimmungen von gelösten Ionen und Molekülen in der klassischen Analytischen Chemie.

Farbreaktionen beinhalten verschiedenartige chemische Reaktionsmechanismen, zum Beispiel

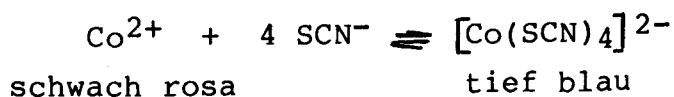


Wesentlich ist nur, daß das Reagenz nach der Nachweisreaktion eine deutlich andere Farbe als die Ausgangsform zeigt.

Man kommt zu entsprechenden "unlöslichen und festen Farbreagenzien", wenn man das gelöste Farbreagenz R als Molekül oder Ion wiederum zu einem makroskopischen Korn R vergrößert. Im einfachsten Fall durch Bindung von ionogenen Farbreagenzien an geeignete feste Ionenaustauscherharze, oder völlig elutionsstabil durch chemischen Einbau von Farbreagenzgruppen in Polymergerüste. Beide Wege wurden in Regensburg beschritten (13,60).

Unlösliche Farbreagenzien haben gegenüber Farbreagenzlösungen Vorteile (13,60). Die zu prüfende Lösung wird weder durch überschüssiges Reagenz noch durch die entstandene Färbung verunreinigt. Anreicherung an der festen (Reagenz)phase kann die Empfindlichkeit des Nachweises erhöhen. Mehrere verschiedenartige Farbreaktionen lassen sich gleichzeitig nebeneinander im gleichen Lösungsvolumen ausführen und nach Abdekantieren der Lösung beobachten. Dies gilt auch für trübe Lösungen, in denen gelöste Farbreagenzien nicht mehr anwendbar sind. Die Lösung kann anschließend noch kolorimetriert werden. Die Reagenzien kommen in sehr geringer Menge und daher kostensparend zur Anwendung. Manche in Lösung instabile Reagenzien lassen sich in trockenem Zustand am Ionenaustauscher gebunden länger unzersetzt aufbewahren. Schließlich sind Gewicht und Volumen einer Serie von unlöslichen Reagenzkörnern viel kleiner als entsprechende, in Flaschen aufbewahrte Reagenzlösungen. Das ist für tragbare Analyse-einrichtungen zur Gewichtseinsparung wichtig. Als Besonderheit ist hier eine helle, möglichst weiße Eigenfarbe der festen Phase erwünscht, ebenso eine Form als Streifen oder gestanzte Plättchen.

Der hell gefärbte Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 war in Regensburg schon 1952 mit SCN^- -Anionen imprägniert und zum Spurennachweis von Co^{2+} angewendet worden (13,60). Nach



bilden auch die am Anionenaustauscher gebundenen SCN^- -Ionen den intensiv blau gefärbten Kobalt(II)komplex, welcher als Anion gebunden bleibt und daher die zu prüfende Lösung nicht verunreinigt. Die Erfassungsgrenze für Co^{2+} betrug $0,5 \mu\text{g}$, die Grenzkonzentration $1 : 4,4 \cdot 10^4$. Außerdem waren der Leukoindigodisulfonat-Anionenaustauscher und der Leukomethylenblau-Kationenaustauscher als empfindliche Farbreagenzien für Spuren gelösten Luft-

sauerstoff; der J⁻-Anionenaustauscher für Spuren Oxidationsmittel sowie der S²⁻-Anionenaustauscher als Schwermetallreagenz genannt (13). Außerdem wurden Säure-Base-Indikatoren an Anionenaustauscher gebunden und als unlösliche Säure-Base-Indikatoren verwendet (13,60).

Ein mit dem Methylenblau-Harz auf Bakelitbasis (36) getränkter Papierstreifen ließ sich mit Dithionit zur hellbraunen Leukoform reduzieren. Diese färbt sich nach sorgfältigem Waschen mit sauerstofffreiem Wasser mit Spuren gelösten Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder Chlor tief blau.

Später (60) wurden Anionenaustauscherpapiere, welche hellgelbes Anionenaustauscherharz als Pulver in die Zellulosefaser des Papiers eingearbeitet enthielten (Whatman), an Stelle der Harzkugeln als unlösliche Reagenzpapiere verwendet. Sie wurden entweder als Streifen geschnitten oder als runde Plättchen von 5 mm Ø mit dem Bürolocher ausgestanzt und in der Tüpfelplatte verwendet.

Wenig später (1953/54) hat Fujimoto in Japan Farbreagenzperlen für Mikronachweise in der qualitativen Analyse angewendet und das Gebiet weiter ausgebaut. E. Pfeil hat später in Marburg/Lahn das Whatman-Anionenaustauscherpapier durch rein weiße Zellulose-Anionenaustauscherpapiere ersetzt und außerdem Farbreagenzgruppen chemisch an reaktive Zellosederivate gebunden. Diese Farbreagenzpapiere hat dann die Firma Merck weiterentwickelt, zu kleinen quadratischen Plättchen ausgestanzt, auf inerte Kunststoffstreifen geklebt und als "nicht blutende Teststreifen" in den Handel gebracht. Diese sind heute allgemein verbreitet und für qualitative Nachweise, halbquantitative Bestimmungen bei Felduntersuchungen sowie in der medizinischen Diagnose wichtig geworden.

Auch das Prinzip von Farbreagenzsäulen für halbquantitative Bestimmungen war bereits 1952 in Regensburg vorweggenommen. Eine schmale Säule mit dem zur Leukoform reduzierten Methylenblau-Amberlite IRC 50 färbte sich mit Spuren gelöstem Chlor oder Sauerstoff in Wasser tief blau. Bei konstant gehaltener Durchlaufgeschwindigkeit war die Länge der blau gefärbten Zone angenähert proportional zur nachzuweisenden Oxidationsmittelmenge (34).

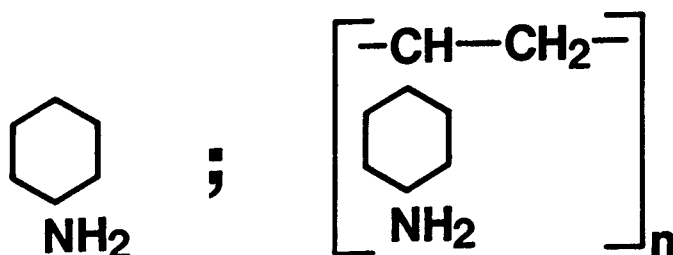
4.8 Elektronenpaarakzeptor-Donator-Harze

Eine weitere große Gruppe chemischer Reaktionen in Lösungen ist diejenige zwischen Elektronenpaardonatoren und Elektronenpaarakzeptoren. Letztere werden nach LEWIS auch als Säuren und Basen oder nach J. BJERRUM (41,42) zweckmäßiger als Antibasen und Basen bezeichnet. Die Definition nach J. Bjerrum ermöglicht die logische Erweiterung des BRØNSTEDSchen Säure-Base-Begriffes auch auf protonenfreie Lösungen und deren Verschmelzung mit der LEWISSchen Auffassung. Die Aufnahme des Base-Antibase-Begriffes in verschiedene Lehrbücher (63,55) erfolgte über das Regensburger Institut (41,42,28).

Analog zu dem Vorgehen bei Redoxaustauschern in 4.6 wurden zunächst anionische Elektronenpaardonatoren an einen Anionenaustauscher gebunden. Als erstes Beispiel diente die LEWIS-Base Jodid, J^- (35,39).

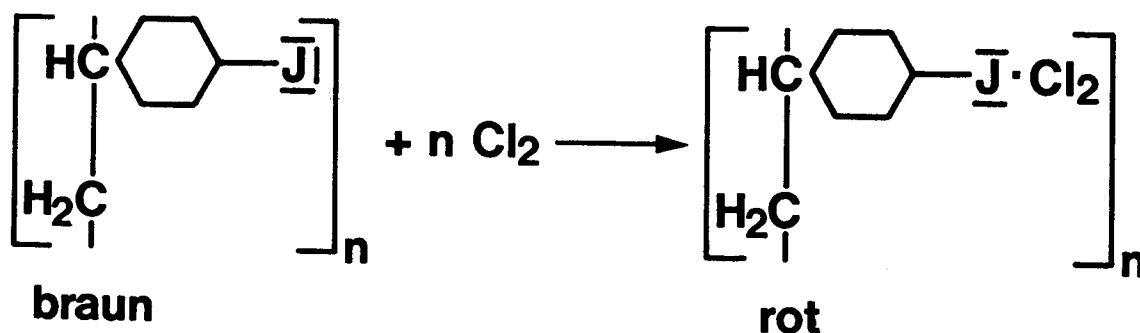
So vermag der J^- -Anionenaustauscher Amberlite IRA oder Lewatit M 600 sowohl aus wässriger Lösung (J_2 ; KJ_3) als auch aus Tetrachlorkohlenstofflösung (J_2) bis zum 5,5-fachen seiner Anionenaustauscherkapazität an elementarem Jod zu binden. Das sind bis zu 3,0 g Jod pro g Trockengewicht Harz. Dabei nimmt der hellgelbe Austauscher das Aussehen von festem elementarem Jod an (35,39,61). Später stellte sich heraus, daß die Beladung mit Jod auch an andere Beladungsformen des Anionenaustauscherharzes gelingt.

Ein Elektronenpaardonator-Harz mit chemisch und elutionsstabil an das feste Gerüst von Polystyrol gebundener LEWIS-Base ist Poly-4-aminostyrol nach SKOGSEID, gewissermaßen als hochpolymeres Anilin:



Poly-4-aminostyrol, ein hellbraunes festes Pulver, nimmt auch aus konzentrierter wässriger Salzlösung unabhängig von etwaigen Ionenaustauschreaktionen große Mengen an gelöstem Jod (J_2 ; KJ_3) auf, ebenso aus Tetrachlorkohlenstoff (J_2). Im Vergleich zum J^- -Anionenaustauscher werden aus Tetrachlorkohlenstoff (J_2) im Gleichgewichtsversuch bis zum 3,1-fachen der Anionenaustauscherkapazität (berechnet nach dem N-Gehalt) oder entsprechend 3,4 g Jod/g gebunden. Im Säulenbetrieb konnten mit überschüssiger Jodlösung sogar 20,5 mVal Jod/g erreicht werden (39,61), das entspricht dem vierfachen der Ionenaustauscherkapazität stark saurer Kationenaustauscher wie Dowex 50 oder Lewatit S 100.

Als weiteres Elektronenpaardonator-Harz wurde später (40) Poly-4-jodstyrol aus Poly-4-aminostyrol dargestellt. Es reagiert in einer Base-Antibase-Reaktion mit Chlor nach



Heute spielen derartige Elektronenpaardonator-Akzeptorharze eine wichtige Rolle a) als feste Trägerphase in der Affinitäts-Chromatographie sowie b) als fester Reaktionspartner in der Festphasen-Peptidsynthese nach R.B. Merrifield (1962).

Diese ist in der Eiweißchemie in den letzten fünfzehn Jahren außerordentlich wichtig geworden. Im Jahre 1984 wurde hierfür der Nobelpreis verliehen. Diese Methode beruht auf der Anwendung des Prinzipes von Elektronenpaarakzeptor-donator-Harzen.

5. Ausblick

Wenden wir uns nach diesem Blick in die Vergangenheit der Gegenwart zu. Die Entwicklung der folgenden drei Jahrzehnte hat in der Analytischen Chemie hinsichtlich der verwendeten Methoden und Strategien Umwälzungen gebracht, die damals nur schwer vorstellbar waren. Deutlich wird dies bei einer Betrachtung des Laboratoriums von 1952/53 in Bild 7 und den weitgehend instrumentell ausgerüsteten Laboratorien der Zentralabteilung für Chemische Analysen der Kernforschungsanlage Jülich GmbH in Bild 11.

Nachweise und Bestimmungen von Elementen, Radionukliden und Phasen, stützen sich heute ganz ausgesprochen auf instrumentelle physikalische Analysenmethoden. Diese ermöglichen vielfach (a) niedrigere Nachweisgrenzen ohne vorausgehende Anreicherung, (b) hohe Selektivität ohne vorherige chemische Trennung sowie vor allem (c) Multi-Element-Analysen in einem Arbeitsgang. Eine (d) weitgehend rechnergesteuerte Laborautomation hilft den menschlichen Fehler zu verringern, (e) die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Analysendaten zu verbessern sowie (f) Arbeitszeit einzusparen. Sie erlaubt es (g) auch weniger gut ausgebildetes Hilfspersonal zur Gerätebedienung einzusetzen. Der Hauptvorteil dürfte (h) in einem wesentlich größeren Probendurchsatz pro Zeiteinheit liegen, welcher (i) Personal und (j) Arbeitsstunden einspart. Dies kommt besonders bei größeren Serien von Routineanalysen mit gleichbleibenden Versuchsbedingungen zum Tragen. Diese Gesichtspunkte sind in einer Monographie ausführlich dargestellt (Instrumentelle Multielementanalyse (B. Sansoni, Hrsgb.), VCH Verlagsgemeinschaft mbH., D-6940 Weinheim, 1985).

Der dafür aufzuwendende apparative Aufwand ist hoch. Er läßt sich jedoch heute in einem leistungs- und konkurrenzfähigen Analysendienst für angewandte Naturwissenschaft und Technik nicht vermeiden. Hohe Kosten und der Personalaufwand zwingen zu einer

ZENTRALABTEILUNG FÜR CHEMISCHE ANALYSEN

Leiter: Prof. Dr. B. Sansoni R. 344

der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.
D-5170 Jülich 1
Postfach 1913



Analyseannahme
R. 356, 343, 346



Handbibliothek und
Prospektsammlung R. 369



Rechenraum
R. 26 Altbau

Strahlenschutz Radioaktivität: Dr. G. Erdtmann (B) R. 45, Altbau, M. Soyka (C) R. 37, Altbau - Röntgen: Dr. C. Freiburg (B) R. 375, W. Reichert (C) R. 374 - Sicherheit: DI Petri R. 44, Altbau

MASSENSPEKTROSKOPIE

Leiter: Dr. H. Beske R. 373



Funken-Massenspektroskopie
R. 391



Fotoplattenauswertung
R. 389



Thermionen-Massenspektrometrie
R. 35



Sekundärionen-Massenspektrometrie
R. 391



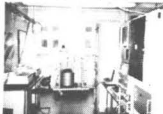
Ionenmikrosonde (SIMS)
R. 392

RADIOANALYTIK

Leiter: Dr. G. Erdtmann R. 45 Altbau



Eingang zum radioaktiven
Kontrollbereich, Altbau



Radiometrie
Gammaskontamination R. 25



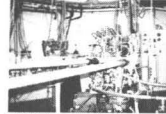
Radiometrie
Gamma-Probenwechsler R. 25



Flüssig-Szintillations-
zähler R. 38



Warme Zellen R. 32/33



Aktivierung mit
Kompaktzyklotron



Meßraum Aktivierungsanalyse
Kompaktzyklotron R. 174



Neutronenaktivierung,
FRJ-1, FRJ-2



Aktivierungsanalyse
FRJ-2, Meßraum



Radiochemische Labors, R. 28, 29, 36

RÖNTGENMETHODEN

Leiter: Dr. C. Freiburg R. 375



Röntgenfluoreszenz R. 387



Röntgenbeugung R. 387



Kristallstruktur R. 388



Elektronen-Mikrosonde
R. 177

ATOMSPEKTROSKOPIE und KLASSISCHE VERFAHREN

Leiter: Dr. G. Wolff, R. 346



Emission I (1,5 m -
Spektrograph) (R. 359)



Emission II (2 m -
Spektrograph) (R. 359)



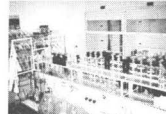
Emission III
(Quartometer) (R. 358)



Emission IV: ICP-Plasma
R. 358



Spektralphotometrie
(R. 358)



Klassische Verfahren
(R. 357)



Kjeldahl-N-Bestimmung
R. 357



Elementaranalyse
(R. 357)



Reaktorbetriebslabor FRJ-1
R. 211, Geb. 01.1



Reaktorbetriebslabor FRJ-1
R. 201, Geb. 01.1



Reaktorbetriebslabor FRJ-1
R. 203, Geb. 01.1



Atomabsorption
R. 367

MOLEKÜLSPEKTROMETRIE

Leiter: Dr. G. Wächner
R. 2.213



Fourier-transform IR-
Spektrometrie R. 2.214



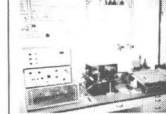
Fluoreszenz/Phosphoreszenz-
Spektrometrie R. 2.205

ELEKTROANALYTIK

Leiter: Dr. H. Heckner R. 347



Polarographie, Coulometrie,
Potentiometrie (R. 354)



Inversvoltammetrie
(R. 354)



Elementaranalyse C, H, N
R. 203, Geb. 01.1



Trennungen: Ionenaustausch
R. 355



Low-level α-Spektrometrie
R. 026a

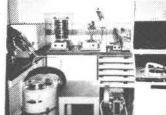


Low-level γ-Spektrometrie
R. 026a

INFRASTRUKTUR



Probenvorbereitung I
(mechanisch) R. 390



Probenvorbereitung II
(Zerkleinerung) R. 026a



Probenvorbereitung III
(Versuchung, Aufschluß) R. 366



Großer Hörsaal IFF/ZCH
R. 365



Wasserreinigung
(Destillation) R. 354



Sekretariat I
R. 343



Sekretariat II
R. 46 Altbau

weitgehenden Automatisierung, welche durch eine Computerisierung unterstützt wird. Dies führt zwangsläufig zu einer weitergehenden Zentralisierung. Die Probleme des modernen Analysendienstes wurden eingehend auf dem International Workshop on Chemical Analysis Service, 5.-7. April 1984 in Aachen diskutiert (Proceedings in Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 1986, im Druck).

Vergleicht man nicht diesen chemischen Analysendienst in einem Forschungszentrum oder Industriebetrieb, sondern die Entwicklung von Analysemethoden an einem Hochschulinstitut damals und heute, so gelten die genannten Entwicklungstendenzen in abgeschwächtem Maße. Hier herrscht seit einigen Jahren ein zunehmender Mangel an Mitteln für Geräte, Verbrauchs- und Hilfsstoffe sowie Personalstellen. Manche Arbeitskreise an der Hochschule haben Schwierigkeiten, kostenspieligere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten fortzusetzen und müssen zu weniger aufwendigen Vorhaben ausweichen.

Hier vermag der geschilderte Rückblick auf einen kleinen analytischen Arbeitskreis Anfang der fünfziger Jahre Trost und Anregung zu geben. Was kann man daraus für die Situation von heute lernen?

(1) Mangel an Geräten und Verbrauchsmitteln läßt sich bis zu einem gewissen Grad durch originelle Gedanken sowie einen aus der Not geborenen hohen persönlichen Einsatz und Opferbereitschaft ausgleichen. Man kann in günstigen Fällen auch mit fast "Nichts" an Ausrüstung noch originelle Arbeiten machen, die veröffentlichtbar sind und Anerkennung bringen. Die Konzentrierung auf die Entwicklung neuer Analysemethoden und deren erste Anwendung auf einige besonders aktuelle angewandte Probleme ist hier ein gangbarer Weg.

(2) Bei mehr materialorientierter Analytik kann die rechtzeitige Übernahme von Methoden, die in befreundeten Arbeitskreisen neu entwickelt wurden, weitere Möglichkeiten erschließen.

(3) Ein enger persönlicher Zusammenhalt innerhalb des Arbeitskreises ist unabdingbare Voraussetzung für einen Erfolg unter erschwerten Bedingungen. Die Not ist hier jedoch häufig eine starke Triebkraft.

(4) Manche Entwicklungsländer leben heute in einer ähnlichen Situation wie der geschilderte Arbeitskreis Anfang der fünfziger Jahre.

Dort ist häufig zwar relativ viel und ausreichend ausgebildetes wissenschaftliches Personal vorhanden. Es fehlen jedoch Devisen für den Kauf von Geräten und Betriebsmittel. Außerdem sind funktionierende Wartungsdienste nicht vorhanden oder unerschwinglich. Hier sollte man den Weg der Industrieländer in Richtung auf mehr computergesteuerte Automation und komplizierte Analysengeräte nicht unkritisch nachahmen. Möglicherweise kann eine stärkere Rückbesinnung auf die klassisch-chemischen Analysenmethoden weiterführen. Diese sind meist sehr kostengünstig. Mit Ausnahme der Coulometrie gibt es wohl keine moderne instrumentelle Analysenmethode, deren Reproduzierbarkeit diejenige der klassischen Titration von bis herab zu $\pm 0,1\%$ erreicht. Kaum eine von ihnen ist wie die Gravimetrie eine Absolutmethode, wenn man bei letzterer von der Eichung der Waage absieht. Absolutmethoden kommen mit weniger umfangreicher Qualitätskontrolle der Richtigkeit aus. Durch chemische Vorkonzentrierung kann auch den klassisch-chemischen Analysenmethoden häufig der Spurenbereich erschlossen und durch chemische Trennungen die notwendige Selektivität für Spektrometriemethoden erreicht werden. Sind Geräte für instrumentelle Analyse unbedingt notwendig, so sollten sie primitiver, wartungs- und klimafreundlicher sein als die herkömmlichen.

Bei der zweckfreien Hochschulforschung auf den geschilderten Gebieten wird das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand bei der Entwicklung von wirklich schöpferisch Neuem schwerlich wieder so hoch sein können wie damals kurz nach dem Kriege. Umgekehrt ist die Situation jedoch bei der Ausführung von Routineanalysen im chemischen Analysendienst.

Aus heutiger Sicht fasziniert bei dem Blick in die Vergangenheit des ersten Nachkriegsjahrzehntes die völlige Freiheit der Gedanken und deren Realisierungsmöglichkeit im Rahmen der vorhandenen, allerdings geringen, materiellen Mittel. Forschungsgelder wurden vertrauensvoll an die einmal als "gut" eingestufte Forscherpersönlichkeit mit einem Minimum an bürokratischen Hemmnissen und Berichtspflichten vergeben. Die an sich unfruchtbare Ablenkung durch Planung, Anschaffung und Wartung eines umfangreichen Geräte- und Maschinenparkes entfiel. Zeitverluste durch Tätigkeit in Mitbestimmungsorganen gab es noch nicht. Die Freiheit des Forschenden war noch nicht durch die Kontroll- und Begleitorgane einer systematisch geplanten Zweckforschung beeinträchtigt.

Mit diesen nachdenklichen Gedanken möge die Reise in die Vergangenheit enden.

6. Veröffentlichungen aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philosophisch-Theologischen Hochschule Regensburg (Direktor: Prof.Dr. R. Klement), 1951 bis 1955/56

6.1 Anorganisch-präparative Arbeiten

- (1) R. Klement, O. Koch, K.H. Wolf, Tetraphosphoryl-dekachlorid; Naturwiss. 41 (1954) 139
- (2) R. Klement, O. Koch, Phosphoroxy-triamid und Phosphorthio-triamid, Chem. Ber. 87 (1954) 333
- (3) R. Klement, Neue Untersuchungen an Amidoderivaten der Phosphorsäure, in: Silicium, Schwefel, Phosphate, Verlag Chemie 1955, S. 229
- (4) R. Klement, K.H. Wolf, Die Darstellung von Pyrophosphorylchlorid und von Tetraphosphoryl-dekachlorid, Z. anorg. allg. Chem, 282 (1955) 149
- (5) R. Klement, G. Biberacher, Die Darstellung von Imidophosphat und Nitrido-diphosphat; Z. anorg. allg. Chem. 283 (1956) 246
- (6) R. Klement, G. Biberacher, Das thermische Verhalten von Natriumdiamido-phosphat. Darstellung von kondensierten Imidophosphaten, Z. anorg. allg. Chem. 285 (1956) 74
- (7) R. Klement, G. Biberacher, V. Hille, Beiträge zur Kenntnis der Monoamido- und der Diamidophosphorsäure Z. anorg. allg. Chem. 289 (1957) 80
- (8) R. Klement, J. Schmidt, Umsetzung von Polyphosphaten mit Ionenaustauschern, Z. anorg. allg. Chem., 290 (1957) 113

6.2 Anwendung von Ionenaustauscherharzen

- (9) R. Klement, Neue chemische Arbeitsverfahren durch Anwendung von Harzaustauschern, Naturwiss. Rundschau 4 (1951) 124
- (10) R. Klement, Trennung des Molybdäns von Schwermetallen mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen, Z. analyt. Chem. 136 (1952) 17
- (11) R. Klement, Ionbyttere som hjælpemiddel i den analytiske Kemi, Kemisk Maanedssbl. 33 (1952) 37
- (12) B. Sansoni, Diskussionsbemerkung über Ionenaustausch in nichtwässrigen Lösungsmitteln, Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft am 30. Oktober 1952 in Große Ledder; Z. Elektrochem. 57 (1953) 161

- (13) B. Sansoni, Diskussionsbemerkung über unlösliche Farbreagenzien, Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft am 30. Oktober 1952 in Große Ledder; Z. Elektrochem. 57 (1953) 213
- (14) B. Sansoni, Eine einfache kühl- und heizbare Säule für Austauschharze, Chemiker-Ztg., 78 (1954), 580; Dissertation Univ. München, 1956
- (15) R. Klement, Der Ionenaustauscher, ein neues chemisches Reagens, Acta Albertina Ratisbonensia 21 (1954/55) 91
- (16) R. Klement, Die Bildung von Trithiocarbonat am Anionenaustauscher, Naturwiss. 42 (1955) 325
- (17) R. Klement, Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen mittels Ionenaustausches, Z. analyt. Chem. 145 (1955) 9
- (18) R. Klement, H. Sandmann, Trennung des Galliums, Indiums und Germaniums von anderen Metallen durch Ionenaustausch Z. analyt. Chem. 145 (1955) 325
- (19) B. Sansoni, Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln, II. Spezifischer Ionenaustausch durch unterschiedliche Solvation in nichtwässrigen Lösungsmitteln: Kobalt-Nickel-Trennung in geschmolzenem Harnstoff, Z. Naturforschg. 11b (1956) 117/8
- (20) R. Klement, A. Kühn, Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn durch Anionenaustausch, Z. anorg. allg. Chem. 190, (1957) 113

6.3 Papierchromatographie und Papierelektrophorese

- (21) B. Sansoni, R. Klement, Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese, Angew. Chem. 65 (1953) 422
- (22) B. Sansoni, Zur Anfärbung von Phosphaten und Metaphosphaten auf Filtrierpapier, Angew. Chem. 65 (1953) 423
- (23) B. Sansoni, R. Klement, Kontinuierliche Papierelektrophorese von kondensierten Phosphaten, Angew. Chem. 66 (1954) 598
- (24) R. Klement, H. Frieser, Trennung von Monophosphat, Phosphit, Hypophosphat und Hypodiphosphat durch Papierelektrophorese, Angew. Chem. 66 (1954) 138
- (25) B. Sansoni, Papierelektrophorese kondensierter Phosphate, XV. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Lissabon 1956; Referateband, S. 222.
- (26) G. Biberacher, Die Papierchromatographie der Amido- und Imidophosphate, Z. anorg. allg. Chem. 285 (1956) 86

- (27) B. Sansoni, L. Baumgartner, Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese, V. Hochspannungspapierelektrophorese kondensierter Phosphate und Metaphosphate, Z. Anal. Chem., 158 (1957) 241-251

6.4 Anorganisch-analytische Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln

- (28) B. Sansoni, Protonenfreie Antibase-Base-Indikatoren, Angew. Chem., 65 (1953) 489-490
- (29) B. Sansoni, Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln I. Phasenanalyse unter Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln, Angew. Chem. 66 (1954) 595-597
- (30) B. Sansoni, Eine neue Form des Reagenzglases, Chem.-Ing. Techn., 1956, 429; vergl. auch H. Römpp, Chemie-Lexikon, 1. Auflage. Stichwort: Probierglas

6.5 Analytik und Aufbereitung von Uranerzen

- (31) R. Klement, Verfahren zum Aufschluß von Erzen, DBP 1 006 620 (16.3.1954)
- (32) R. Klement, Verfahren zum Aufschluß phosphathaltiger Gesteine, DBP 1 026 536 (19.12.1955)

6.6 Neue Austauschertypen

- (33) B. Sansoni, Eine neuartige Anwendung von Ionenaustauscherharzen als Elektronenaustauscher, Naturwiss. 39 (1952) 281; vergl. auch F. Szabadvary, A. Robinson, The History of Analytical Chemistry, in: Wilson and Wilsons Comprehensive Analytical Chemistry (Edit.: G. Svehla), Volume X; Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam etc., 1980
- (34) B. Sansoni, Diskussionsbemerkung über Elektronenaustauscher, Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft am 30.10.52 in Große Ledder, Z. Elektrochem. 57 (1953) 194
- (35) B. Sansoni, Über Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher, Vortrag XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Stockholm, 30.7.1953; Abstracts S. 52. Voller Text in (38).
- (36) B. Sansoni, Leukomethylenblau/Methylenblau-Redoxite, Naturwiss. 41 (1954) 212-213
- (37) B. Sansoni, Redox-Papiere, Naturwiss. 41 (1954) 213

- (38) B. Sansoni, Neue chemische Arbeitsverfahren unter Verwendung von Ionenaustauscherharzen, Diplomarbeit, Phil.-Theol. Hochschule Regensburg und Universität München, Mai 1954 (64 S.)
- (39) B. Sansoni, Elektronenaustauscher, Dissertation, Universität München, Juni 1956 (106 S.)
- (40) B. Sansoni, Neue chemische Arbeitsmethoden durch heterogene Reaktionen: Redoxaustauscher und numerometrische Titration, Verlag Uni-Druck, München, 1968; S. 326-329 (Habilitationssarbeit).

7. Sonstige Literatur

- (41) J. Bjerrum, Über die Notwendigkeit eines besonderen Antibasenbegriffes. Betrachtungen zu den Vorstellungen über Säuren und Basen, *Angew. Chem.* 63 (1951), 527-530; (aus dem Dänischen übersetzt von B. Sansoni)
- (42) J. Bjerrum, Die Entwicklungsgeschichte des Säure-Basenbegriffes und über die Zweckmäßigkeit der Einführung eines besonderen Antibasenbegriffes. *Naturwiss.*, 38 (1951) 461-464 (aus dem Dänischen übersetzt von B. Sansoni)
- (43) (a) F.H. Spedding, A.F. Voigt, E.M. Gladrow, N.R. Sleight, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2777-2781
- (b) J.A. Marinsky, L.E. Glendenin, C.D. Coryell
J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 2781-2785
- (c) B.H. Ketelle, G.E. Boyd
J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 2800-2812
- (d) S.W. Mayer, E.R. Tompkins
J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2866-2874
- (44) F.H. Burstall, P.J. Forrest, N.F. Kember, R.A. Wells, *Ind. Engng. Chem.*, 45 (1953) 1648
- (45) M. Goehring, I. Darge, *Z. analyt. Chem.* 125 (1943) 184; 373
- (46) Griebbach, Beihefte der Zeitschr. d. Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 31 (1939); *Angew. Chem.* 52 (1939) 215 f.
- (47) W. Grassmann, DBP 805 399 (1949); W. Grassmann, K. Hannig, *Naturwiss.* 37 (1950) 397; Hoppe-Seylers *Z. physiol. Chem.* 290 (1952) 1
- (48) H. Grunze, E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, *S.-Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* Nr. 5, 1953
- (49) G. Jander, H. Wendt, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart; 1. Auflage 1951; ab 4. Auflage G. Jander, E. Blasius; Vorläufer W. Jander, G. Jander, *Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum*, seit Ende der dreißiger Jahre
- (50) R. Klement, Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern, *Z. analyt. Chem.* 127 (1944) 2
- (51) R. Klement, R. Dmytruk, Quantitative Bestimmung von Natrium, *Z. analyt. Chem.* 128 (1948) 106 (eingeg. 10.12.1945)

- (52) R. Klement, R. Dmytruk, Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauscher (Wofatit), Z. analyt. Chem. 128 (1948) 110 (eingeg. 10.12.1945)
- (53) R. Klement, Anwendung von Harzaustauschern zur präparativen Darstellung freier Säuren und ihrer Salze, Z. Anorg. Chem. 260 (1949) 267
- (54) R. Klement, Die Anwendung von Harzaustauschern für Wissenschaftliche Untersuchungen, Vortrag Münchener Chemische Gesellschaft, 6. Juli 1950, Referat Angew. Chem. 62 (1950) 481
- (55) C. Mahr, Anorganisches Grundpraktikum, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.; 1. Auflage 1952; 2. Auflage 1961; 5. Auflage 1976 (C. Mahr, E. Fluck)
- (56) G. Manecke, Z. Elektrochem., 57 (1953) 189
- (57) E.R. Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum, herausgegeben unter Mitwirkung von R. Klement, Verlag S. Hirzel, Leipzig; mehrere Auflagen von 1927 bis 1934
- (58) O. Samuelson, Z. anal. Chem. 116 (1939), 328; Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Almquist & Wiksell, Stockholm und John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952
- (59) B. Sansoni in (54,10,11)
- (60) B. Sansoni, Unlösliche Farbreagenzien. Farbreagenz-papiere aus Ionenaustauscherpapieren, Naturwiss. 46 (1959) 228
- (61) B. Sansoni, Spezifische Moleküladsorption von Jod an An-ionenaustauschern, Angew. Chem. 73 (1961) 493
- (62) B. Sansoni, R. Stolz, Trennung und Bestimmung anorganischer Ionen in Eisessig; Angew. Chem. 75 (1963) 418
- (63) F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; 1. Auflage 1955, 7. Aufl. 1979
- (64) G. Werner, O. Westphal, Angew. Chem 67 (1955) 251
- (65) E. Wiesenberger, Mikrochem. 30 (1942) 176, 241

Anhang 1: Redoxaustauscher

SONDERDRUCK AUS

DIE

NATURWISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1952 HEFT 12, S. 281 39. JAHRGANG

Eine neuartige Anwendung von Ionenaustauschharzen
als Elektronenaustauscher.

Eine alkalische Hydroxylammoniumsalzlösung wird beim Durchlaufen einer mit Fe^{3+} -Ionen beladenen Schicht von Amberlite IR-120 unter Gasentwicklung praktisch vollständig oxydiert. In einem anderen Versuch wurde zufällig noch in der Lösung anwesendes Fe-II-o-Phenanthrolin von OH^- -Wofatit M gebunden. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde versucht, ausgesprochen reversible anorganische und organische Redoxsysteme an Ionenaustauscher zu binden und die so gewonnene „Redox-Säule“ für chemische Zwecke zu verwenden.

Als vorläufige Beispiele wurden stark saure Kationenaustauscher (H^+ -Wofatit F, H^+ -Amberlite IR-120, H^+ -Dowex 50) mit den Redoxsystemen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ sowie Leukomethylenblau-Methylenblau (LMB/MB) und Anionenaustauscher (OH^- -Wofatit M, OH^- -Amberlite IRA-400) mit den Systemen Hydrochinon/Chinon, Anthrahydrochinon/Anthrachinon, Dihydrochloranil/Chloranil und Dihydroindigodisulfonsäure/Indigodisulfonsäure belegt. Durch Reduktionsmittel (z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kann der Austauscher in die reduzierte Form, durch Oxydationsmittel (unter Umständen schon durch im Wasser gelösten O_2) in die oxydierte Form übergeführt werden. Die $\text{ox} \rightleftharpoons \text{red}$ -Umwandlung kann häufig an einem Farbumschlag verfolgt werden.

Die kürzlich von H. G. CASSIDY und Mitarbeitern¹⁾ beschriebenen Elektronenaustauschharze (electron exchange resins) enthalten das Redoxsystem fest in das Kunstharzskelett eingebaut. Diese Harze könnten in Analogie zu Wofatit, Amberlit als *Redoxite* bezeichnet werden. Die nur durch Belegung der bekannten Ionenaustauscher mit Redoxsystemen gewonnenen Harze dürfen ebenfalls als Ganzes aufgefaßt und sollen *Redox-Ionenaustauscher* genannt werden. Sie liegen wahlweise in ox- oder red-Form vor. Redox-Kationenaustauscher sind z. B. LMB/MB-Dowex 50; red-Kationenaustauscher z. B. LMB-Dowex 50; ox-Kationenaustauscher z. B. MB-Dowex; ox-Anionenaustauscher z. B. Indigodisulfonsäure-Amberlite IRA-400.

Die meisten Reaktionen der Komponenten des Redoxsystems in wäßriger Lösung finden sich nach ihrer Bindung an das Harz wieder. Bis zum Vorliegen gut durchentwickelter Redoxite können Redox-Ionenaustauscher zum vorläufigen Studium ihrer Anwendungsmöglichkeiten dienen. Sie besitzen eine außerordentlich große Variationsmöglichkeit bei der Auswahl von Redoxsystemen unter Verwendung der verfügbaren Ionenaustauschharze. Zahlreiche organische Molekeln werden durch Einführung basischer oder saurer Gruppen in Ionenform gebracht und so an Austauscher gebunden. Redox-Ionenaustauscher können unter gewöhnlichen Bedingungen zu normalen Ionenaustauschern regeneriert werden. Derartige Redoxsäulen wurden verwendet: Zur einfachen und schnellen Bereitung von sauerstoff- und oxydationsmittel-freiem Wasser im Laboratorium (einmaliges Durchlaufen z. B. der LMB-Dowex 50 Säule); als organische „JONES-Reduktoren“, wobei in jeweils angepaßten Medien keine Verunreinigungen in die Lösung gelangen; zur Oxydation von gelösten Ionen und zur Abscheidung von metallischem Ag, Hg, Cu u. a.

in feinstverteilter Form an dem Harzskelett, wie sie zu analytischen Trennungen oder für katalytische Zwecke nützlich ist. Mit verschieden gefärbten Redoxkomponenten oberflächlich imprägnierte farblose Harze können als „Redox-indikatoren“ benutzt werden²⁾. Die Bindung von Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln an die red- bzw. ox-Form und anschließende Abtrennung aus der Lösung ist möglich. Die Verwendung als Fermentmodell für biochemische Oxydations- und Reduktionsvorgänge erscheint nicht ausgeschlossen. Auch kommt Anwendung als Redoxelektrode in Form von Pulver, Körnern und besonders von Membranen, Platten oder Stangen in Betracht.

Beispiel. Hellbrauner H^+ -Dowex 50 wird in Wasser gequollen und dann mit einer 0,01 bis 0,1%igen MB-Lösung in verdünnter Schwefelsäure (< 0,5 n) längere Zeit bis zur Sättigung (tief violette Körner mit schwach metallischem Glanz) geschüttelt, mit destilliertem Wasser abgespült und in einer üblichen Ionenaustauschersäule sulfatfrei gewaschen (ox-Form). Zur Überführung in die red-Form wird mit (schwach ammoniakalischer) etwa 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung entweder im verschlossenen Kolben bis zur weitgehenden Entfärbung einige Minuten geschüttelt oder in der Säule behandelt. Die Verwendung der Säulenordnung ermöglicht das Arbeiten unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Infolge der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit in den Austauscherkörnern geschieht die Umwandlung nicht momentan. MB-Dowex 50 ist im schwach sauren und neutralen Medium ausreichend beständig. MB-Amberlite IRC 50 (durch Schütteln der H^+ -Form mit ammoniakalischer MB-Lösung dargestellt) besitzt dagegen im neutralen bis ammoniakalischen Medium und Indigodisulfonsäure-Amberlite IRA-400 (Schütteln der OH^- -Form mit ammoniakalischer Indigodisulfonsäurelösung bis zur Sättigung) im schwach sauren (0,5 n HCl) bis konzentriert ammoniakalischen (14 n NH_3) Medium ausreichende Beständigkeit. H_2O_2 bewirkt sofortigen Farbumschlag des weißen LMB-Amberlite IRC 50 (red-Form) nach violett-schwarz (ox-Form) und des gelben Dihydroindigodisulfonsäure-Amberlite IRA 400 nach tief blau. Durch etwa 5 n HCl werden MB bzw. Indigodisulfonsäure praktisch vollständig eluiert.

Die Untersuchungen, insbesondere über weitere Anwendungsmöglichkeiten, werden fortgesetzt.

Für Beratungen danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. R. KLEMENT, München-Regensburg, und Herrn Prof. Dr. K. A. ANDRESS, Erlangen.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Regensburg.

BRUNO SANSONI.

Eingegangen am 28. April 1952.

¹⁾ CASSIDY, H. G.: J. Amer. Chem. Soc. 71, 402 (1949). — UPDEGRAFF, I. H., u. H. G. CASSIDY: J. Amer. Chem. Soc. 71, 407 (1949).

²⁾ Hierüber wird später ausführlicher berichtet.

M. v. Stackelberg, Bonn: Reversible Oxydations- bzw. Reduktionsvorgänge scheinen immer dann vorzuliegen, wenn die Protonen an Sauerstoff oder Stickstoff, nicht aber an Kohlenstoff treten. Ist das an Hochpolymeren auch zu beobachten?

Der Vortragende: Dies würde übereinstimmen mit der Annahme, daß bei der ersten Oxydation irreversibel Chinonmethide gebildet werden. Es bedarf aber noch der Nachprüfung.

E. Lange, Erlangen: Darf ich, auch im Sinne der nach Herrn Griebach selbst von der Industrie gewünschten Normung, eine Bemerkung zur Benennung machen:

1. Unter einem „Adsorber“ versteht man im allgemeinen eine feste Phase 1, zu der aus einer benachbarten flüssigen Phase 2 eine Teilchenart X übergeht, weitgehend unabhängig von der Natur der wirksamen Bindungsart.

2. Unter einem „Desorber“ würde man eine feste Phase 1 zu verstehen haben, aus der – umgekehrt – eine Teilchenart X an eine benachbarte flüssige Phase 2 abgegeben wird.

3. Unter einem Austauscher kann man meines Erachtens nur eine solche feste Phase 1 verstehen, die gewissermaßen gleichzeitig als Adsorber hinsichtlich einer Teilchenart X und als Desorber hinsichtlich einer anderen Teilchenart Y gegenüber einer Nachbarphase 2 wirkt. (Hierher gehört etwa das nicht sehr schöne Wort Austauschadsorption.)

4. Unter einem Kationenaustauscher kann man nur einen Austauscher verstehen, der gleichzeitig eine Kationenart X aus einer benachbarten Lösung 2 adsorbiert und, in äquivalenter Menge, eine andere Kationenart Y durch Desorption an 2 abgibt. Entsprechendes gilt für einen Anionenaustauscher.

5. Bei einem Hydrochinon/Chinon-Gerüststoff können entweder H-Atome an eine benachbarte Lösung 2 abgegeben werden, dann wirkt er als *H-Desorber* (Wasserstoff-Desorber), oder es werden H-Atome aus dieser Lösung 2 durch Adsorption aufgenommen, dann wirkt er als *H-Adsorber*. Will man diese Hydrochinon/Chinon-Gerüststoffe gleichzeitig als Wasserstoff-Desorber und Wasserstoff-Adsorber kennzeichnen, dann könnte man sie kurz „Wasserstoff-Sorber“ nennen.

6. Daß dieser desorbierte Wasserstoff manchmal benutzt werden kann, um z. B. im Sinne der Gleichung $H + Fe^{3+} \rightarrow H^+ + Fe^{2+}$ das Fe^{3+} -Ion zu reduzieren, ändert nichts am Charakter des H-Desorbers.

7. Ich habe daher gegen die Verwendung der Benennung „Elektronenaustauscher“ mehrfache Bedenken: Da man sich vorstellen kann, als ob in den in Punkt 6 angegebenen Fällen statt des H-Atoms gleichzeitig ein Elektron und – vollkommen gleichberechtigt – ein Proton aus 1 an die Lösung 2 abgegeben werden, wäre es logisch gleichwertig, aber bestimmt ebenso unzweckmäßig, hier von einem „Protonen-Austauscher“ zu sprechen, so wie man „Elektronen-Austauscher“ sagt.

K.-F. Bonhoeffer, Göttingen: Gegen den letzten Satz von Herrn Lange möchte ich doch Bedenken erheben. Es ist seit langem üblich, die Oxydation als eine Elektronenabgabe, die Reduktion als eine Elektronenaufnahme aufzufassen. Die aus Elektroneutralitätsgründen unter Umständen gleichzeitig stattfindende Aufnahme bzw. Abgabe eines Protons wird dann in diesen Fällen mit Recht als belanglos angesehen. Wenn ich

auch die Bedenken von Herrn Lange gegen die Bezeichnung „Elektronenaustauscher“ verstehe, so wäre es doch meiner Ansicht nach völlig verkehrt, hier von „Wasserstoffionenaustauscher“ zu sprechen. Wenn man die Bezeichnung „Elektronenaustauscher“ rechtfertigen will, so kann man das nur, weil sich dieser hinsichtlich der permutoiden Struktur und der Regenerationsfähigkeit wie ein Ionenaustauscher verhält, hier aber an Stelle eines Ionenübergangs in beiden Richtungen in einer Richtung ein Elektronenübergang tritt. Besser wäre zweifellos die Bezeichnung „Redoxpermutoid“, für die Austauscher vom Sansonischen Typ könnte man den Ausdruck „Redox-Ionenaustauscher“ beibehalten.

B. Sansoni, Regensburg: Man sollte jedenfalls einen Kationenaustauscher in der H^+ -Form im technischen Sprachgebrauch nicht einfach als „Wasserstoffaustauscher“, sondern als „Wasserstoffionenaustauscher“ bezeichnen, denn als Wasserstoffaustauscher könnte man einige Redoxionenaustauscher¹⁾ auffassen, wie z. B. Leuko/Methylenblau-Austauscher:



Für manche Zwecke wird es vorteilhaft sein, auf möglichst farblose Harze hinarbeiten, welche bei anschließender Oxydation bzw. Reduktion einen starken Farbumschlag nach tieferen Farbtönen zeigen. Zum Beispiel genügen die im destillierten Wasser gelösten geringen Konzentrationen an Sauerstoff, um beim Durchlaufen einer Säule von reinweißem Leukomethylenblau-Amberlite IRC 50 einen deutlichen Farbumschlag nach Blau hervorzurufen. Wir verwenden zur Zeit diesen Farbumschlag zur fast quantitativen Bestimmung von u. a. Chlor in gechlortem Wasser. Beim Durchlaufen einer langen Säule von kleinem Durchmesser wird bei konstanter Durchtropfgeschwindigkeit die Länge des blaugefärbten Säulenteils gemessen.

Der Vortragende: Solche sichtbaren Farbumschläge an Elektronenaustauschern dürfte man wohl nur von Polymerisationsprodukten, nicht von Polykondensationsprodukten erwarten.

W. Lautsch, Berlin: Man muß zwei Typen von Systemen unterscheiden:

1. Verbindungen, wie wir sie hergestellt haben, in denen das Eisen zwischen zwei- und dreiwertigem Zustand pendelt, und

2. Verbindungen wie die von Herrn Manecke aufgebauten, die dem gelben Ferment ähnlich sind, in denen Wasserstoff an das konjugierte System in 1,4-Stellung angelagert oder unter Rückbildung des konjugierten Systems wieder abgegeben wird. Im ersten Fall liegt ein einfaches Redoxsystem vor, im zweiten ist das Redoxsystem mit einer Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe gekoppelt. Das spielt aber meines Erachtens keine Rolle.

Zum Erkennen des Farbumschlags: Bei Verwendung von Verbindungen, deren Absorptionsspektrum gut ausmeßbare Maxima enthält (z. B. Hämin-Typen), kann man die Gleichgewichtslage bequem ermitteln durch Ausmessen einer charakteristischen Bande.

¹⁾ B. Sansoni. Naturw. 39 (1952), 281.

Über Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher

von
cand.chem. BRUNO SANSONI,
Institut für anorganische und analytische Chemie der Hochschule
Regensburg, Deutschland.

Verehrte Damen und Herren!

Bald wird es eineinhalb- bis zweitausend Veröffentlichungen über Ionenaustauscher und ihre Anwendungen geben. Worauf beruht die außerordentliche Bedeutung dieser organischen Harze?

Ionenaustauschreaktionen. In den allgemeinen Systemen für chemische Reaktionen in Lösung nach CHARLOT oder SCHWARZENBACH sind Ionenaustauschreaktionen wohl die umfangreichste Gruppe der sogenannten Austauschreaktionen vom Typ



Für den Sonderfall, daß A, B und C einwertige Ionen sind, ergibt sich für eine Ionenaustauschreaktion in Lösung:



Gegenüber einem gelösten Ion als "Austauscher C^+ " hat ein organischer fester Ionenaustauscher $[C^+]$ besondere Vorteile. Er ist vollkommen unlöslich und kann in Säulen aufgeschichtet werden. Seine Kapillarstruktur ziemlich einheitlicher Porengröße ermöglicht Reaktion auch im Inneren des Harzkornes. Die mechanische Beschaffenheit ist variierbar und ideal für die anschließende Abtrennung von der flüssigen Phase. Universal werden fast sämtliche Ionen A^+ gegen H^+ bzw. OH^- ausgetauscht und gebunden. Der schwer lenkbare Vorgang der Phasenneubildung bei der Ausfällung entfällt, da das Reagens schon vorher als feste Masse vorliegt.

Redoxreaktionen. Die nächste größere Gruppe von chemischen Reaktionen sind vielleicht Elektronenaustausch- oder Redoxreaktionen. Wenn es gelingt, hierfür etwas analoges zu den Ionenaustauscherharzen zu finden, muß diesem eine analoge Bedeutung für Redox-Reaktionen zukommen. Bisher sind zwei Wege bekannt geworden. Den einen haben zuerst CASSIDY und MANECKE, später auch wir besprochen, mit dem anderen haben hauptsächlich wir uns beschäftigt. Entweder baut man ein organisches reversibles Redoxsystem unlöslich in ein Kunstharzskelett ein oder man verwendet die ionenaustauschenden Gruppen der gut entwickelten Ionenaustauscherharze als Klebstoff, um ionogen gebaute reversible

Redoxsystemenachträglich an das Harzskelett zu binden. Die erste Stoffgruppe hatten wir als "Redoxite" oder "Redox-Harze", die zweite als "Redox-Ionenaustauscher" bezeichnet. Als Sammelname kann "Elektronenaustauscher" oder "Electron exchange polymers" dienen. Wie unsere Versuche zeigen, ist es in vielen Fällen zweckmäßig, die mit Redox-Ionen belegten Ionenaustauscher als Ganzes neben den Redoxiten aufzufassen.

Redox-Ionenaustauscher. Von etwa 20 untersuchten Redoxsystemen waren nach der Bindung an einen Ionenaustauscher drei besonders wertvoll:

Redoxsystem	Bindung an Anionen- Kationen- austauscher		Farbe in red-Form ox-Form	
Anthrahydrochinon/ Anthrachinon	+	-	tief dunkelrot	hell graugelb
Leukomethylenblau/ Methylenblau	-	+	farblos	blauschwarz
Leukoindigodisulfon- säure/ Indigodisulfonsäure	+	-	hellgelb	blauschwarz

Organische reversible Redoxsysteme wurden hauptsächlich aus zwei Gründen verwendet. Hier wurden Verbindungen, welche sehr stark am Ionenaustauscher gebunden und innerhalb eines weiten pH-Bereiches kaum eluiert werden, aufgefunden. Zum Beispiel ist der tiefrote Anthrahydrochinon-Anionenaustauscher (Permutit ES) (+) in der reduzierten Form sogar noch in 4n Salpetersäure und auch 7n Ammoniak recht stabil gegen Elution. Das Anthrachinon der oxydierten Form bleibt als ungeladenes, aber in Wasser unlösliches Anthrachinon im feinporigen Harzschwamm haften. Darüber hinaus zeigen organische Systeme manchmal einen extrem starken und empfindlichen Farbumschlag bei der Umwandlung der reduzierten in die oxydierte Stufe und umgekehrt. Das ist sehr wichtig für Anwendungen, da bereits Spuren von Oxydations- oder Reduktionsmittel auf der Säule ohne jedes Hilfsmittel mit dem Auge erkannt werden können. Damit vergleichbar wäre ein Ionenaustauscher, der etwa in der H^+ -Form farblos und in der Na^+ oder K^+ -Form jedoch intensiv gefärbt ist.

Redox-Ionenaustauscher haben neben Redoxiten eine selbständige Bedeutung. 1) Verschiedene Typen, wie der Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Anionenaustauscher, sind sehr beständig. 2) Darüber hinaus ist die Vielzahl aller organischen ionogenen Redoxsysteme mit einer ganzen Skala von Redoxpotentialen verfügbar. Vergleichsweise gibt es Ionenaustauscher mit verschiedensten pH-Werten. 3) Es befinden sich darunter auch solche Redox-Systeme, welche in den physiologisch wichtigen Systemen der Fermente eine besondere Rolle spielen. Vielleicht gelingt es hier einmal, wie schon LAUTSCH und Mitarbeiter angedeutet haben, biologische Fermentprozesse in Austauschersäulen großtechnisch

(+) Herrn Prof. Dr. R. PUMMERER danke ich vielmals für den Hinweis auf dieses System.

ablaufen zu lassen. 4) Im Gang befindliche Versuche deuten an, daß Semichinonstufen stabilisiert werden können, wenn nicht das gelöste, sondern das am Austauscher gebundene Redoxsystem reduziert wird. 5) Am Beispiel des Kristallviolett wurde gefunden, daß es zwar in Lösung, nicht mehr aber nach der Bindung an das Harzskelett mit Dithionitlösung reduziert werden kann. Das Redoxpotential muß sich also durch die Bindung an das Harz verschoben haben. - Zur Zeit liegt die Tendenz der Entwicklung von Redox-Ionenaustauschern darin, möglichst stark am Harz gebundene und stabile reversible Redoxsysteme mit möglichst unterschiedlichen Redoxpotentialen und auch starken Farbunterschieden zwischen oxydierter und reduzierter Form zu finden.

Redox-Ionenaustauscher haben aber auch schwerwiegende Nachteile. Oft sind sie doch nicht in allen Medien gegen Elution des Redoxsystems beständig. Auch sind neben den gebundenen Redox-Gruppen stets noch restliche ionenaustauschende Gruppen vorhanden. Ein Redox-Ionenaustauscher auf der Grundlage eines Kationenaustauschers kann daher hauptsächlich nur für Anionen, ein solcher auf Anionenaustauscherbasis für Kationen verwendet werden. Das bedeutet meistens eine empfindliche Begrenzung des Anwendungsbereiches. Treten hierbei Schwierigkeiten auf, dann sind echte Redox-Harze mit unlöslich eingebautem Redox-System vorzuziehen.

Redoxite. Es sind bisher folgende Typen von Redoxiten bekannt geworden:

Jahr	Name	Redox-System	Verknüpfung
1944	I.G.-Farbenind. Werk <u>Wolfen</u> (GRIESSBACH)	o- und p-chinoide Verbindungen Hydrochinon/ Chinon	Formaldehyd- kondensate
(1949	CASSIDY)	Hydrochinon/ Chinon	Vinylhydrochinon (niederpolymer)
1952/53	G.MANECKE	Hydrochinon/ Brenzkatechin, Pyrogallol	Formaldehyd- mischkondensat mit Phenol
1953	CASSIDY	Hydrochinon/ Chinon	Polyvinylhydro- chinon/-Methyl- styrol
1953	SANSONI	Leuko-/Methylen- blau	Mischkondensa- tionsharz

Besonders die neueren Harze von MANECKE und CASSIDY scheinen recht stabil zu sein. Redox-Kapazitäten und Redoxgeschwindigkeiten sind denen guter Ionenaustauscherharze durchaus vergleichbar. An die Harzkörner müssen ganz analoge Anforderungen gestellt werden wie eingangs für Ionenaustauscher genannt. Bisher wurde anscheinend nur das Redox-System Hydrochinon/Chinon einkondensiert oder polymerisiert. Leider zeigt es keinen besonders ausgeprägten Farbumschlag.

Wir haben daher als Beispiel eines Redoxsystems mit extrem starkem Farbumschlag und besonders niedrigem Redox-Potential Leukomethylenblau-/Methylenblau in einem Mischkondensationsharz zu verankern versucht. Das Produkt ist in der reduzierten Form leicht gelblich bis hellbraun, in der oxydierten Form blauschwarz. Die Redoxkapazitäten bewegen sich zwischen etwa 3,5 und 7 mval Fe⁺³/g. Die Beständigkeit der oxydierten Form ist gegenüber Mineralsäuren sehr, gegenüber halbkonzentrierten Ammoniak befriedigend, jedoch blutet während der Oxydation meist noch deutlich Leukomethylenblau aus. Noch nach 25maliger Wiederholung konnte das Harz weiter reduziert/oxydiert werden. - Weiterhin wurden in Analogie zu den Ionenaustauschermembranen Redox-Papiere durch Imprägnieren von Filtrierpapier mit löslichen Vorstufen des Harzes und nachträgliches Härten hergestellt.

Anwendungen. Die Anwendung von Elektronenaustauschern im Laboratorium ist ähnlich einfach wie die von Ionenaustauschern und wird seit einiger Zeit auch im chemischen Praktikum von Studierenden ausgeführt. Die Reduktion erfolgt fast immer mit in ammoniakalischer 5%iger Natriumdithionit-Lösung. Schwierigkeiten bereitet manchmal der Ausschluß von Luftsauerstoff, weshalb eine unter Stickstoff arbeitende Säulenform entwickelt wurde (Bild 1). Sauerstoffreies Wasser wird mit einer Leukomethylenblau-Kationenaustauscher-Säule hergestellt (Bild 2). Folgende Reaktionen wurden quantitativ untersucht: die Entfernung von Chlor, Brom oder Sauerstoff aus Wasser sowie deren gleichzeitige halbquantitative Bestimmung durch Ausmessen der Länge der blaugefärbten Zone einer 100 x 0,3 cm-Säule von weißem Leukomethylenblau-Amberlite IRC 50. Vorher muß eine Eichkurve aufgenommen werden. Spuren von Sauerstoff können in einem abgeschlossenen Gasvolumen durch Schütteln mit den Harzkörnern in der Leukoform auf einfache Weise entfernt werden. Elektronenaustauscher-Säulen haben wir als organische "JONES-Reduktoren" eingeführt, welche die behandelten Lösungen mit Ausnahme von Wasserstoffionen in keiner Weise verunreinigen. Die Lösung enthält dann nur noch Bestandteile, deren Redoxpotential höher liegt als das des verwendeten Harzes. Im Vergleich dazu trennen Ionenaustauscher eine Lösung in Kationen, Anionen und Neutralteilchen auf. Beispielsweise wurden Eisen(III) zu Eisen(II), Chrom(VI) zu Chrom(III), Mangan(VII) zu Mangan(IV) und (II), Vanadin(V) zu Vanadin(IV), Molybdän(VI) zu Molybdänblau und Jod zu Jodid reduziert. Geht die Reduktion von Metallionen bis zur metallischen Stufe, so bleibt häufig das Metall in feinstverteilter Form quantitativ am Harz haften. Dieser Effekt wurde unter anderem zur Trennung des Quecksilbers, Silbers oder Kupfers von den anderen nicht reduzierbaren Kationen ausgenutzt. Eine Chinhydronbildung der reduzierten Form des Austauschers mit Chinonen kann zur Abtrennung einzelner Chinone von anderen Substanzen ausgenutzt werden. Dabei werden die Chinone unter starker Farbvertiefung gebunden. Das erwähnte Redoxpapier wurde in der reduzierten weißen Leukoform als unlösliches Reagenspapier auf Spuren von Oxydationsmitteln, zum Beispiel Luftsauerstoff verwendet, wobei es über grün nach tiefblau umschlägt.

Ausblick. Aus den bisherigen Arbeiten deutet sich an, daß sich der "Elektronenaustausch" in Analogie zum Ionenaustausch zu einer neuen Arbeitsmethode von allgemeinerer Bedeutung für die Chemie zu entwickeln beginnt; Der jetzige Stand des Gebietes ist vielleicht mit dem des Ionenaustausches der Jahre um 1938 zu vergleichen. Beim "Elektronenaustausch" wird stets nur ein einziges Teilchen, das Elektron, ausgetauscht (korrekter: aufgenommen oder abgegeben), beim Ionenaustausch dagegen die ganze Vielfalt fast sämtlicher Ionen. Das bedeutet eine starke Verminderung der Anzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Andererseits gehören aber zu Redoxreaktionen Vorgänge, welche in der analytischen, physikalischen, physiologischen und allgemeinen Chemie von ganz besonderer Bedeutung sind.

Herrn Prof. Dr. R. KLEMENT danke ich vielmals für großzügige Unterstützung und Studierenden des chemischen Praktikums für experimentelle Mithilfe, insbesondere den Herren stud.chem. Authaler, Eichelsdörfer, Hofmann und Dorfner.

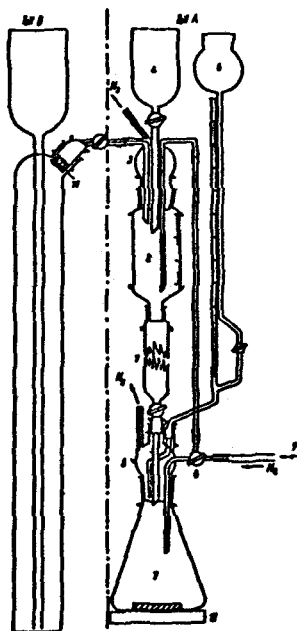


Bild 1 :
Austauschersäule
unter N_2 -Atmosphäre für
Elektronenaustauscher

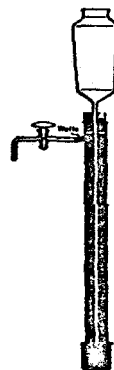


Bild 2 :
Entfernung von Sauerstoff-
spuren aus dest. Wasser mit
Leukomethylenblau-Redoxit.

Anhang 2: Unlösliche Farbreagenzien

B. Sansoni, Regensburg: Um das gleiche Prinzip wie bei der Bindung von Fe^{3+} an Citrat-Anionenaustauscher handelt es sich bei der Bindung von Co^{2+} an Rhodanid-Anionenaustauscher. Wir haben möglichst farblose bzw. weiße Kationen- und Anionenaustauscher mit den verschiedensten Ionen belegt und an Stelle von Reagenspapier als Reagensperlen verwendet. Wie etwa 500 qualitative Versuche zeigten, ist die Bindung vieler ionogener Farbreagenzien an Ionenaustauscher stabiler als an die Papierfaser. Wird ein Gemisch von Amylalkohol und einer CoCl_2 -Lösung solcher Konzentration, daß selbst bei größerem Rhodanid-Überschuß eben keine Blaufärbung der Amylalkoholschicht mehr auftritt, mit SCN^- -Amberlite IRA-400 geschüttelt, so tritt nach einiger Zeit Blaufärbung auf. Die Empfindlichkeit des Nachweises wird durch die Anfärbung unter Anreicherung erhöht.

Unlösliche Farbreagenzien sind für die qualitative Analyse interessant, weil die zu prüfenden Lösungen nicht durch überschüssiges Reagens verunreinigt werden und von den zugegebenen Harzperlen leicht abgetrennt werden können. Bei sehr hoher Fremdionenkonzentration werden jedoch Reagenzionen vom Harz verdrängt und gelangen in die Lösung. Daher erscheint ein unlöslicher Einbau in ein Harzskelett aussichtsreich. Als Reagenzien sind u. a. brauchbar: Leukomethylenblau- und Leukindigo-Sulfonsäureaustauscher als empfindliche Nachweisreagenzien für Luftsauerstoff und Oxydationsmittel (gelöst und gasförmig), S^{2-} -Austauscher als Schwermetallreagens, SCN^- -Austauscher als Reagens auf Co, Cu usw.

Über die Versuche wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

B. SANSONI, Diskussionsbemerkung
Diskussionstagung Dt. Bunsenges.
30. Okt. 1952, Grosse Ledder;
Z. Elektrochem. 57 213 (1953).

SONDERDRUCK AUS

DIE

NATURWISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1959

HEFT 7, S. 228/29

46. JAHRGANG

Unlösliche Farbreagenzien*.

Farbreagenz-papiere aus Ionenaustauscherpapieren

Um Farbreaktionen der analytischen Chemie allgemein mit festen und unlöslichen Farbreagenzien ausführen zu können, waren ionogene Farbreagenzien unlöslich gemacht worden, indem ihr indifferentes Ion durch das Harzskelett eines Ionenaustauschers ersetzt wurde¹⁾. Dabei muß aber das Reagenz die Farbreaktion auch noch nach der Bindung an die feste Phase liefern. So färben sich die hellgelben Körner eines mit Rhodanid beladenen Anionenaustauschers mit Kobalt-(II)-Lösung tief blaugrün, während die überstehende Lösung rosa bleibt. Unlösliche Farbreagenzien haben gegenüber Lösungen folgende wesentliche Vorteile: Die zu prüfende Lösung wird weder durch überschüssiges Reagenz noch durch die entstandene Färbung verunreinigt. Anreicherung an der festen Phase kann die Empfindlichkeit des Nachweises oft erhöhen. Mehrere verschiedenartige Farbreaktionen lassen sich gleichzeitig nebeneinander auch in stark gefärbten Lösungen ausführen und nach Abdekantieren der Lösung beobachten. Diese kann anschließend noch kolorimetriert werden. Die Reagenzien kommen in außerordentlich geringer Menge zur Anwendung. Manche Reagenzien, die in Lösung instabil sind, halten sich trocken länger unzersetzt. Schließlich sind Gewicht und Volumen einer Serie von unlöslichen Reagenzkörnern sehr viel kleiner als bei entsprechenden Lösungen. Das ist für tragbare Analyseneinrichtungen zur Gewichtseinsparung wichtig.

Wir hatten Ionenaustauscher in Kugelform mit Rhodanid, Sulfid, Jod, Jodid, Indigodisulfonsäure, Methylenblau¹⁾ und zahlreichen weiteren Ionen²⁾ imprägniert und angewendet. Später berichtete FUJIMOTO³⁾ ausführlich über ähnliche sowie zahlreiche weitere Nachweise. Es wurde nun gefunden, daß an Stelle der Harzkugeln weiße Ionenaustauscherpapiere vorteilhaft sind. Die Harzschicht liegt als Pulver praktisch zweidimensional zwischen einer Träger- und einer Deckschicht aus weißer Cellulosefaser. Das erhöht Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Anfärbung. Diese kann in günstigen Fällen photometriert werden. OH^- -Anionenaustauscherpapier wurde mit SCN^- , S^{2-} , J^- , J_2 , MnO_4^- (teilweise als MnO_2) und verschiedenen Säure-Base-Indikatoren beladen, in Streifen oder kleine Quadrate von 1 mm² geschnitten oder mit einem Locher⁴⁾ zu Blättchen von 5,5 mm Durchmesser gestanzt. Die

Farbreaktion wird im Halbmikroreagenzglas, auf der Tüpfelplatte, unter dem Mikroskop oder in beliebigem Gefäß ausgeführt. Dazu gibt man das Reagenzpapier in die zu prüfende Lösung, zieht nach wenigen Minuten bzw. Sekunden heraus und/oder dekantiert die Lösung davon ab, spült kurz und beobachtet die eingetretene Farbänderung auf dem Papier. Zum Beispiel sind Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration für den Kobalt(II)-Nachweis mit SCN^- -Papier 0,5 µg und $1:4,4 \cdot 10^4$. Die gleiche Empfindlichkeit gilt auch für den Kobaltnachweis in tief gefärbten Lösungen von Ni^{2+} und Cr^{3+} , ohne daß deren Farbe stört. SCN^- -Papier färbt sich mit Fe^{3+} rot (0,11 µg; $1:10^6$); J^- -Papier mit BrO_3^- (1,2 µg; $1:3 \cdot 10^4$) oder JO_3^- (4,7 µg; $1:1,2 \cdot 10^4$) dunkelbraun bis braun; S^{2-} -Papier mit Hg(II) schwarz bis grau (5,4 µg; $1:10^4$); MnO_4^- (bzw. MnO_2)-Papier entwickelt aus H_2O_2 katalytisch Sauerstoff (6,7 µg; $1:1,5 \cdot 10^4$).

Infolge Anreicherung auf kleinster Fläche kann die Empfindlichkeit der Anfärbung erhöht werden. Sie beträgt beim Co^{2+} -Nachweis mit NH_4SCN in 0,02 ml wässriger Lösung nur 5,8 µg Co^{2+} (mit 5 mg NH_4SCN , entsprechend etwa 25%iger SCN^- -Lösung), an 1 mm² SCN^- -Papier in reiner wässriger Lösung ohne jeden Zusatz jedoch 0,5 µg Co^{2+} in $1:10$. Dazwischen liegen mit steigenden Empfindlichkeiten die Nachweise mit SCN^- -Permutit-ES-Kugeln (0,5 bis 1,0 mm) sowie durch Ausschütteln des Rhodanokomplexes mit Amylalkohol.

Die Dosierung des Farbreagenzes auf gleich großen Blättchen ermöglicht die ungefähre Titration einer Lösung im Mikrobereich mit dem unlöslichen Farbreagens als Titrator und Farbindikator zugleich. Das Ausbleiben der Färbung auf den zuletzt zugegebenen Blättchen zeigt den ungefähren Endpunkt an. Die Lösung wird nicht durch Reagenz verunreinigt.

Herrn Prof. Dr. MAHR danke ich vielmals für Diskussion, stud. chem. MEUER, MICHAEL und RISTOW für wertvolle Mitarbeit und der Firma Reeve & Angel, Ltd., London, für neue Ionenaustauscherpapiere.

Chemisches Institut der Universität, Marburg a. d. Lahn

BRUNO SANSONI

Eingegangen am 29. Januar 1959

* 3. Mitt.; 1. und 2. Mitt. ¹⁾ und ²⁾.

¹⁾ SANSONI, B.: Z. Elektrochem. 57, 215 (1953); als 2. Mitt. — ²⁾ SANSONI, B.: Naturwiss. 41, 213 (1954). — ³⁾ MICHAEL, G.: Abschlußarbeit Regensburg 1952. — ⁴⁾ FUJIMOTO, M.: Bull. Chem. Soc. Japan 27, 48 (1954). — KAKIHANA, H.: Angew. Chem. 67, 725 (1955). — MILLER, W.E.: Analyt. Chemistry 29, 1891 (1957); 30, 1462 (1958). — ⁵⁾ MEUER, V.: Abschlußarbeit Marburg 1957.

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang / Nr. 19, 1953 / Seite 489-490

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“ · Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße

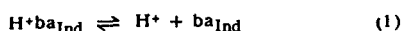
SONDERDRUCK

Protonenfreie Antibasen-Basen-Indikatoren

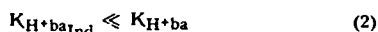
Von B. SANSONI, Regensburg*)

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philosoph.-Theolog. Hochschule Regensburg

Der Endpunkt von Säure-Basen-Titrationen in wässrigen, nichtwässrigen Protonen-haltigen und darüber hinaus Protonen-freien Lösungsmitteln kann mit Hilfe von Protonen-haltigen Farbindikatoren erkannt werden. Säure-Basen-Indikatoren werden gewöhnlich¹⁾ als schwache Säuren definiert, deren korrespondierende Base deutlich verschiedenfarbig ist von der undissoziierten Säure:

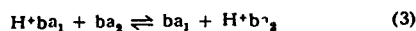


Die Indikatorsäure muß deutlich schwächer dissoziiert sein als die zu titrierende Säure $H+ba$. Für die zugehörigen Dissoziationskonstanten K muß bei konstantem Lösungsmittel die Bedingung

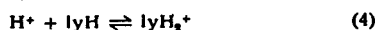


erfüllt sein.

Bei der Titration einer Säure $H+ba_1$ nach der Brønstedschen Gleichung



werden durch die zutropfende Base ba_2 zuerst infolge (2) ausschließlich alle Protonen, bzw. die nach



solvatisierten Protonen, der stärker dissoziierten Säure $H+ba_1$ zu $H+ba_2$ bzw. $H+ba_2 + lyH$ abgefangen. Erst dann werden durch einen bereits geringen Überschuß von ba_2 die Protonen bzw. solvatisierten Protonen der Indikatorsäure $H+ba_{Ind}$ zu $H+ba_2$ bzw. $H+ba_2 + lyH$ weggefangen und freie ba_{Ind} gebildet, welche den sichtbaren Farbumschlag bewirken.

Seit Einführung des Begriffes „Antibase“ (früher als „spezielle Lewis-Säure“ bezeichnet) durch Jannik Bjerrum²⁾ kann das Gedankengut der Lewis'schen Säure-Basentheorie (Klassifikation der „Additionsverbindungen“^{3,4)} nach Gesichtspunkten der Brønstedschen Theorie behandelt werden. Formal ist in Gleichung (1) sowie im gesamten Formelapparat für H^+ nur an (Antibase) zu setzen:



Hiernach kann die Definition eines Säure-Basenindikators von Wilhelm Ostwald verallgemeinert und für Antibasen-Basen-Titrationen in Protonen-freien Systemen nutzbar gemacht werden. Ein Antibasen-Basen-Farbindikator ist eine relativ schwach dissoziierte an-ba-Verbindung (vgl. ⁴⁾), deren korrespondierende Base ba oder, über Ostwald und Brønsted hinaus, auch Antibase an_{Ind} deutlich verschieden gefärbt ist von der zu titrierenden an-ba-Verbindung sowie deren Komponenten an und ba . Im Sonderfall $an = H^+$ geht diese Definition in die Ostwald-Brønsted'sche über, wobei jedoch den Protonen selbst keine unterschiedliche Färbung mehr zukommen kann. Bei der Titration einer Antibase mit einer Base in einem nichtpolaren, Protonen-freien Lösungsmittel unter Verwendung einer Antibase an_{Ind} als Farbindikator soll zunächst nur die korrespondierende an-ba-Verbindung gebildet werden. Erst wenn an vollständig neutralisiert worden ist, wird der Indikatorumschlag durch



bewirkt, sofern an_{Ind} und $an_{Ind} \cdot ba$ deutlich verschieden voneinander gefärbt und die im allgemeinen an Farbindikatoren gestellten Bedingungen erfüllt sind. So darf z. B. $an_{Ind} \cdot ba$ keinen voluminösen Niederschlag darstellen. Ferner muß analog (2) die Antibasen-Basen-Konstante der $an_{Ind} \cdot ba$ -Verbindung deutlich

kleiner sein als die der an-ba-Verbindung. In einem polaren Lösungsmittel bilden Antibasen zumeist definierte Solvate⁴⁾, z. B. mit der lösungsmittelleigenen Base ly^- (Lösungsmittel $ly \cdot an = an^+ + ly^-$) zu $an \cdot ly^-$. Dadurch kann die Titrationsgleichung kompliziert werden.

Deutlich verschieden von an-ba gefärbte Indikatorbasen ba_{Ind} sind bekannt. Bereits nach G. N. Lewis⁵⁾ ist es wahrscheinlich, daß die bei Antibasen (spez. Lewis-Säuren)-Basen-Titrationen in Protonen-freien Lösungsmitteln teilweise auch verwendbaren gewöhnlichen Protonen-haltigen Farbstoffindikatoren (Buttergelb, Kristallviolett) mit Antibasen verschieden gefärbte an-ba-Verbindungen bilden.

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit der zweite, neuartige Fall einer deutlich verschieden von an-ba gefärbten, im Extremfall möglichst anorganischen Indikatorantibase an_{Ind} experimentell gefunden werden. Die meisten in Betracht kommenden Antibasen sind farblos. Folgende leicht zugängliche Verbindungen wurden verwendet: Als stark gefärbte Indikatorantibasen $an_{Ind} = CrO_2Cl_2, VOCl_3$ und J_2 , als Antibasen $an = MgCl_2, AlCl_3, SiCl_4, SnCl_4, TiCl_4, AsCl_3, SbCl_3$, als Basen $ba =$ Butylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, (Tetraäthyl-ammonium-Ion), Guanidin, Äthylendiamin, Anilin, Pyridin, Chinolin und als Lösungsmittel Dimethylformamid, 1-Chlor-dodekan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetralin, Thionylchlorid. Da von den in Frage kommenden Systemen kaum Messungen von Antibasen-Basen-Konstanten vorliegen (vgl. jedoch bereits⁴⁾ und ⁶⁾), mußte empirisch vorgegangen werden.

Es wurden alle 1701 theoretisch möglichen Kombinationen von Titrationen

Antibase/Base/Indikatorantibase/Lösungsmittel

qualitativ erfaßt. Etwa 1150 Kombinationen schieden von vornherein wegen unbefriedigender Löslichkeit einzelner Komponenten und weitere 120 wegen störender Redox-Reaktionen zwischen Antibase und Indikatorantibase aus. 160 Kombinationen waren infolge unlöslicher oder ungünstig farbiger Reaktionsprodukte $an_{Ind} \cdot ba$ unbrauchbar, weitere 140 wegen stark voluminöser oder stark gefärbter an-ba-Fällungsprodukte. In 100 anderen Fällen reagierte der Indikator (an_{Ind}) zuerst mit der Base ba , weil offensichtlich die Indikatorantibase an_{Ind} eine größere oder zumindest ähnliche Antibasen-Basen-Stärke besitzt wie die zu titrierende Antibase an. Es verbleiben 32 Kombinationen. Auch hier sind weiße Trübungen zu beobachten (unpolare Lösungsmittel), welche häufig eine scharfe Erkennung des Umschlagpunktes durch Farbüberdeckung oder Adsorption des Indikators erschweren. In dem System $SnCl_4$ /Diäthylamin/ J_2 /1-Chlor-dodekan wurde eine Kombination mit relativ scharfem und reversiblen Farbumschlag von rot (rosa) (antibasische Reaktion⁴⁾) nach gelb (basische Reaktion) gefunden. Mit Hilfe des Farbindikators J_2 ist die quantitative Bestimmung einer $SnCl_4$ -Lösung in 1-Chlor-dodekan mit 0,7 % Fehler möglich. Bei dem Farbumschlag des Jod-Indikators handelt es sich offensichtlich nicht um einen Redoxvorgang, da der gleiche Farbumschlag auch durch andere, sicherlich unter den Versuchsbedingungen nicht reduzier- oder oxydierbare Basen (z. B. Pyridin, Chinolin) und Antibasen (z. B. $SiCl_4$) hervorgerufen werden kann. Damit ist grundsätzlich die Erweiterung der bisherigen Auffassung eines Säure-Basen-Farbindikators nach Ostwald-Brønsted experimentell bestätigt und gezeigt worden, daß stark gefärbte Antibasen als Antibasen-Basen-Indikatoren in Protonen-freien Systemen analog den bekannten Säure-Basen-Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes von Antibasen-Basen-Titrationen anwendbar sind.

Für die Einführung in den modernen Säure-Basenbegriff anläßlich mehrerer Studienaufenthalte 1950/51/53 sowie zahlreiche Diskussionen danke ich Professor Dr. Jannik Bjerrum, Kopenhagen, herzlichst. Stud. chem. G. Michal, Regensburg, danke ich bestens für experimentelle Mithilfe.

Eingeg. am 19. August 1953 [Z 81]

*) Vorgetr. im Chemischen Kolloquium Regensburg am 3. Juni 1953. Zum 100. Geburtstag von W. Ostwald.

¹⁾ I. M. Kolthoff, *Analyt. Chemistry* 21, 101 [1949].

²⁾ J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.* 1, 528 [1947]; vgl. auch diese Ztschr. 63, 527 [1951].

³⁾ G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.* 226, Nr. 3 [1938].

⁴⁾ J. Bjerrum, *Tidsskr. Kjemie, Bergvesen, Metallurgi* 8, 129 [1948]. diese Ztschr. 63, 527 [1951].

⁵⁾ I. M. Kolthoff, *D. Stocesca u. T. S. Lee, J. Amer. Chem. Soc.* 75, 1834 [1953].

Anhang 4: Chemische Phasenanalyse anorganischer Salzgemische in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Es ist seit langem bekannt, daß sich zahlreiche anorganische Salze in bestimmten nichtwässrigen, protonenhaltigen Lösungsmitteln sehr gut auflösen. In Wasser unlösliche Salze sind manchmal in nichtwässrigen Lösungsmitteln löslich. Beispielsweise löst sich basisches Nickel- oder Zinkcarbonat gut ohne Gasentwicklung in geschmolzenem Acetamid, während dagegen Natriumcarbonat oder Natriumchlorid unlöslich sind. Häufig kann eine ausgeprägte Selektivität der Löslichkeit gerade von solchen Salzen beobachtet werden, welche sich gegenüber Wasser kaum unterscheiden. So löst sich, um ein anderes Lösungsmittel zu nennen, Calciumnitrat vollständig in Eisessig (99–100proz.), während Strontium- und Bariumnitrat unlöslich sind. Kaliumdichromat löst sich in Dimethylformamid, aber Kaliummonochromat ist vollkommen unlöslich. Nickelchlorid, Nickelsulfat, Nickelcarbonat und Nickelacetat bleiben in Dioxan praktisch vollkommen ungelöst, während Nickelnitrat sich in der Wärme gut löst. Diese selektiven Löslichkeitsunterschiede sind in der Praxis der klassischen anorganischen Analyse weniger

geläufig. Das scheint damit zusammenzuhängen, daß viele allgemeine Begriffe der Chemie in Lösungen früher definitionsgemäß oft streng auf das eine Lösungsmittel Wasser beschränkt waren – wie das Beispiel der Säure-Base-Theorien zeigt – und so in der klassischen Analyse der Blick von der Verwendung anderer Lösungsmittel ferngehalten wurde. Einen Übergang bilden die analytischen Arbeiten in gemischt-wässrigen Lösungsmitteln, z. B. die Fällung der Chloride in wässriger konz. Salzsäure nach W. Fischer und Mitarbeiter, oder Fällungen unter Alkohol-Zusatz.

Der bekannte qualitative Trennungsgang in wässriger Lösung gestattet es nur festzustellen, welche Ionen in einem gegebenen Substanzgemisch enthalten sind. Es wurde gefunden, daß sich einige organische Lösungsmittel in entsprechender Kombination dazu eignen, nach Behandlung des festen Salzgemisches einer Analysenprobe und anschließender Analyse von Lösung und Rückstand festzustellen, als welche Salze die Ionen in dem Analysen-gemisch vorliegen. Einfachere Analysenbeispiele werden seit einiger Zeit im hiesigen Anfängerpraktikum ausgeführt. Die Methode ist auch für quantitative Bestimmungen geeignet. Etwa 100 bis 140 in der Analysenausgabe gebräuchliche anorganische Salze werden auf ihre Löslichkeit in Acetamid, geschmolzen (rein, Merck), Dime-

¹⁾ Herrn Prof. Dr. K. Andress, Erlangen, zum 60. Geburtstag. Die folgende Arbeitsreihe wurde angeregt durch Untersuchungen von Janik Bjerrum über die Kinetik der Komplexbildungsreaktion, in denen mit verdünnten alkoholischen Lösungen anorganischer Salze gearbeitet wird (private Mitteilung 1951; Vortrag Symposium of Coordination Chemistry, Kopenhagen, August 1953) und den modernen Säure-Base-Antibase-Begriff von Brønsted-Lewis-J. Bjerrum.

thylformamid (rein, BASF), Dioxan (rein, Bayer), Eisessig (99–100proz., Lech-Chemie), Formamid (rein, Merck, 1 mal dest.), Harnstoff, geschmolzen (techn. rein, Bayer) nach Clark²⁾, Pyridin (reinst, Rütger), konz. Schwefelsäure (rein, 98,5proz.) und zum Vergleich in Wasser geprüft. Es wird dazu jeweils eine kleine Spatelspitze (etwa 100 mg) Salz mit 5 ml Lösungsmittel versetzt, nötigenfalls 10 min zum Sieden erhitzt und aus dem eingedampften Filtrat qualitativ die in Lösung gegangene Menge bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1. Als Beispiel bringt Tabelle 2 die Löslichkeiten in Pyridin.

Lösungsmittel	Unter-suchte Subst.	prakt. unlös.	Davon waren teilweise lös.	lös.
Schwefelsäure, 98,5 % (chem. rein), in der Wärme	121	1 % (1)	7 % (9)	92 % (111)
Formamid (rein, 1 mal dest.)	137	10 % (14)	12 % (16)	78 % (107)
Harnstoff, geschmolzen (techn. rein), vgl. auch ³⁾	117	9 % (10)	14 % (17)	77 % (90)
Wasser, dest.	143	27 % (38)	3 % (5)	70 % (100)
Acetamid, geschmolzen (rein)	114	35 % (40)	11 % (12)	54 % (62)
Eisessig (99 bis 100 %), vgl. auch ³⁾	101	21 % (21)	32 % (32)	47 % (48)
Dimethylformamid	127	47 % (60)	17 % (22)	36 % (45)
Pyridin (reinst)	120	58 % (70)	14 % (17)	28 % (33)
Dioxan, rein	137	83 % (114)	14 % (19)	3 % (4)
Zusammen	1117	33 % (368)	13 % (149)	54 % (600)

Tabelle 1

Vergleich des Auflösungsvermögens verschiedener Lösungsmittel für einfache anorganische Salze. (Die Lösungsmittel wurden nach Möglichkeit absichtlich ohne besondere Vorbehandlung verwendet)

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₂ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₃ ³⁻	AsO ₄ ³⁻	VO ₄ ³⁻	MoO ₄ ²⁻	W ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺			
Na ⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
K ⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Mg ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Ca ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Str ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Ba ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Mn ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Zn ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Cd ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Ni ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Al ³⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Co ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fe ³⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
VO ₄ ³⁻	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Mo ⁶⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
W ⁶⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Cr ³⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fe ³⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Al ³⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Zn ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Cd ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Pb ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Hg ²⁺	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

nicht
untersucht

vollständig
löslich

Teilweise löslich

unlöslich

Tabelle 2. Löslichkeit anorganischer Salze in Pyridin

²⁾ R. E. D. Clark, Nature [London] 168, 876 [1951].

Im allgemeinen sind die Löslichkeiten wesentlich anders als in Wasser. So lösen sich u. a. die folgenden in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Salze:

Acetamid: MgCO₃, ZnCO₃, NiCO₃, Dimethylformamid: SrCO₃, Ag₂J und KClO₄, Eisessig: vollständig MgCO₃, BaCO₃, ZnCO₃, NiCO₃, PbCO₃, bas. CuCO₃, BIONO₃, teilweise CaHPO₄, Hg₂J, Formamid: vollständig LiCO₃, MgCO₃, BaCO₃, ZnCO₃, PbCO₃, Hg₂O; teilweise CaCO₃, SrCO₃, MnCO₃, CoCO₃, MgO, MnO₂, PbO₂, Harnstoff (vgl. auch³⁾): vollständig MgCO₃, BaCO₃, ZnCO₃, NiCO₃, PbCO₃, MgHPO₄, KClO₄, Cu-Tartrat, teilweise Ca-Oxalat, CaSO₄, PbSO₄, Pyridin: vollständig Hg₂J, teilweise NiCO₃, CoCO₃, PbSO₄.

Konz. Schwefelsäure: Li₂CO₃, SrCO₃, BaCO₃, MnCO₃, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, PbSO₄, MgHPO₄, CaHPO₄, Zn₃(PO₄)₂, Mn₃(PO₄)₂, Fe₃(PO₄)₂, AlPO₄, CaF₂, Ca(OH)₂, CaC₂O₄, SrC₂O₄, ZnS, CdS, MgO, ZnO, As₂O₃, Sb₂O₃, V₂O₅.

Alkalisalze, bes. Natriumsalze, lösen sich in Wasser fast ausnahmslos leicht auf. Es ist auffällig und interessant, daß sich diese Salze in den Lösungsmitteln, die in Tab. 1 unterhalb Wasser stehen und ein geringeres Lösungsvermögen als Wasser besitzen, fast ausnahmslos nicht lösen (ausgenommen Eisessig). Alkalisalze gehören hier zur Gruppe der unlöslichsten Salze. Zur Komplexbildung neigende Schwermetallkationen lösen sich in den untersuchten Lösungsmitteln häufig sehr gut und zum Teil mit intensiveren Farberscheinungen als in Wasser (Ausnahme: konz. Schwefelsäure). Das deutet darauf hin, daß am Lösungsvorgang neben Dipolwirkungen mehr als bei der Auflösung in Wasser Antibase-Base-Reaktionen beteiligt sein können. Im anorganisch-analytischen Unterricht überrascht es oft, daß Wasser nicht das beste Lösungsmittel für einfache anorganische Salze ist, sondern z. B. in Tabelle 1 erst an vierter Stelle hinter konz. Schwefelsäure, Formamid und Harnstoff steht.

Arbeitsvorschrift

Man bestimmt in wässriger Lösung zunächst die vorhandenen Kationen und Anionen. Um festzustellen, als welche Salze die gefundenen Ionen in einer festen Probe eines Salzgemisches vorliegen, wird eine Spatelspitze Substanz im Vakuumexsikator getrocknet, im 100 ml-Becherglas beispielsweise mit 20 ml Pyridin versetzt und unter dem Abzug 10 min am Sieden gehalten. Die Suspension wird noch heiß auf einem Glasfiliertiegel G 4 abgesaugt oder filtriert und dreimal mit je 5 ml Pyridin, welches verworfen wird, gewaschen. 1 ml des Pyridin-Filtrates wird im wässrigen, verdünnt salzsauren Medium mit H₂S auf größere Mengen von Hg geprüft (könnte sich bei der weiteren Behandlung verflüchtigen und dem Nachweis entziehen). In einer Porzellanschale werden dem übrigen Filtrat 10 ml H₂O und dann vorsichtig tropfenweise etwa 5 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Schließlich wird abgeraucht (brennbar!), verglüht und in wässrigem Medium wie üblich auf Kationen analysiert.

Zur Kontrolle prüft man den Rückstand der Pyridin-Lösung ebenfalls auf Kationen.

Ein Vergleich der Kationen aus der Pyridin-Lösung bzw. dem Rückstand und der Anionen aus der wässrigen Lösung mit der Löslichkeitstabelle (Tabelle 2) läßt in vielen Fällen eindeutig entscheiden, welche Salze ursprünglich vorgelegen haben. Die Zuordnung eines Kations zur Lösung oder zum Rückstand geschieht nach der gefundenen Hauptmenge

³⁾ G. Alauz u. G. Jander, Fortschr. chem. Forsch. 2, 619 [1953].

Phasenanalyse unter Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln

Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln I¹⁾

Von BRUNO SANSONI, Regensburg
Aus dem Institut für anorgan. und analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Über tausend qualitative Löslichkeitsversuche mit einfachen anorganischen Salzen zeigen, daß zu analytischen Untersuchungen nicht nur Wasser, sondern auch verschiedene nichtwässrige Lösungsmittel verwendet werden können. Die Analyse von Rückstand und Lösung eines mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel behandelten Salzgemisches ergibt oftmals, als welche Salze die Ionen einer trockenen Analysesubstanz vorliegen.

des Kations. Spuren von als Pyridin-unlöslich bezeichneten Salzen können sich doch lösen und brauchen nicht beachtet zu werden. Ist das Ergebnis des Vergleiches mehrdeutig, so wird das Löslichkeitsverhalten der Substanz in einem zweiten nichtwässrigen Lösungsmittel nach dem gleichen Verfahren herangezogen. Am geeignetsten sind selbstverständlich nur solche Lösungsmittel, die einen Teil aller in Betracht gezogenen Salze entweder vollständig oder praktisch nicht lösen. Es folgen einige Analysenbeispiele aus dem hiesigen Anfängerpraktikum.

Beispiel 1. Gegeben: ein Gemisch von je einer kleinen Spatelspitze (etwa 100 mg) $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Analyse in Wasser ergibt die Ionen: Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} . Die Pyridin-Lösung enthält: Hauptmenge Co. Pyridin-Rückstand: Hg, Ni (Spur Co). Vergleich mit der Löslichkeitstabelle (Tabelle 2) ergibt: HgSO_4 , NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Das Ergebnis ist eindeutig.

mit je 5 cm³ Dioxan eben bis zum Sieden erhitzt und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate werden in ein 100 cm³ Becherglas überführt, die Saugflasche mit wenig Wasser nachgespült und dann die Hauptmenge Dioxan bis fast zur Trockene abgedampft. Den Rückstand nimmt man mit 200 cm³ Wasser auf, gibt 1 kleine Spatelspitze NH_4Cl zu und macht schwach essigsauer (pH etwa 5 bis 6). Man fällt wie üblich mit einer 1proz. alkoholischen Dimethylglyoxim-Lösung. Die Tabelle 3 enthält als Beispiel eine Versuchsreihe, welche ohne Vorübung im hiesigen chemischen Praktikum ausgeführt wurde.

Über die umfangreicheren Untersuchungen wird später an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München, fragte in einer Diskussionsbemerkung auf der Chemiedozententagung in Erlangen 1954, ob Störungen beobachtet wurden, wenn die aus verschiedenen Salzen primär gelösten Ionen sekundär untereinander unlösliche Fällungen liefern. — Grundsätzlich ist dann das Verfahren für diese Ionenkombination in dem betr. Lösungsmittel nicht anwendbar. Die bisherigen Fällungsversuche zeigten beim Vergleich mit den

a) Es wurde mit einem Papierfilter (Schwarzband, Schleicher u. Schüll) filtriert und zur Nickelfällung Dioxan vorher vollständig abgedampft.

Einwaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mg	NiCO_3 mg	KNO_3 mg	NaNO_3 mg	NaCl mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	Auswaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	Fehler %
100	200	80	300	100	80	80	—	—	—	101,0	+1,0
100	200	200	400	400	200	200	200	200	150	100,8	+0,8
50	200	150	300	300	150	150	150	150	150	50,8	+1,6
50	150	200	200	200	150	150	100	200	200	50,6	+1,2
50	100	150	100	150	100	100	100	—	—	50,6	+1,2
50	—	200	300	—	—	250	50	—	100	51,2	+2,4
50	150	—	—	—	—	—	—	150	—	50,8	+1,6
50	50	100	200	—	—	100	—	—	—	50,5	+1,0
50	—	—	—	—	—	100	100	100	—	50,7	+1,4
25	100	50	100	—	80	—	—	—	50	25,8	+3,2

b) Die Nickel-Fällung erfolgte nach obiger Vorschrift, jedoch wurde Dioxan nicht bis zur Trockene abgedampft.

Einwaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mg	NiCO_3 mg	KNO_3 mg	NaNO_3 mg	NaCl mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	Auswaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	Fehler %
100	200	200	—	—	—	200	—	—	50	99,0	-1,0
100	—	—	300	—	200	200	200	—	—	98,9	-1,1
100	200	200	300	100	100	—	100	150	—	98,0	-2,0
50	100	100	200	150	100	100	—	—	100	49,1	-1,8
50	100	100	200	200	80	80	100	150	100	48,8	-2,4
50	100	—	—	300	—	100	100	150	—	49,3	-1,4
50	100	100	100	—	100	100	—	—	—	49,5	-1,0
50	100	150	200	—	—	—	—	100	—	49,4	-1,2
50	—	—	200	—	—	250	—	—	—	49,4	-1,2
25	50	—	150	—	100	100	—	—	100	23,9	-4,4

Tabelle 3. Bestimmung von Nickelnitrat neben anderen Nickel-, Erdalkali- und Alkalisalzen

Beispiel 2. Gegeben: ein Gemisch von je einer kleinen Spatelspitze HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In wässrigem Medium gefunden: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Pyridin-Lösung: Hg, Pb, Ca, (Spur Co). Pyridin-Rückstand: Cu, Cr, Ni, Hauptmenge Co. Es waren ursprünglich in der Substanz enthalten: HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Das Ergebnis ist eindeutig.

Beispiel 3. Gegeben: $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, BiONO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{aq}$. In wässrigem Medium gefunden: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Pyridin-Lösung: Pb, Cu, Ni, Co, Zn. Pyridin-Rückstand: Hg, Bi, Cd, Mn. Es ergibt sich: Pb^{2+} als Nitrat oder Acetat, Cu^{2+} als Nitrat oder Acetat, Ni^{2+} als Nitrat, Acetat oder Chlorid, Co^{2+} als Chlorid oder Nitrat, BiONO_3 , CdSO_4 , HgSO_4 , MnSO_4 . Nur die letzteren Kombinationen sind eindeutig. Für Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} muß sich eine analoge Untersuchung in einem anderen Lösungsmittel anschließen.

Beispiel 4. Bestimmung von Nickelnitrat neben anderen Nickel-, Erdalkali- und Alkalisalzen. Eine bestimmte, vorher im Exsikkator über CaCl_2 getrocknete Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird in einem hohen 100 cm³ Becherglas mit den anderen ebenfalls getrockneten Salzen (nach Tabelle 3) vermischt und 10 cm³ Dioxan (reinst, Merck) zugefügt. Dann erhitzt man unter Umrühren kurz zum Sieden, läßt bis etwa 90 °C abkühlen und dekantiert über einem Glasfiteriegel G 4 ab. Der Rückstand im Becherglas wird 2 mal

entsprechenden Löslichkeitsversuchen, daß in den verwendeten Lösungsmitteln die Ionenkombinationen unlöslicher Salze beim Fällungsversuch häufig keine Niederschläge liefern. Während beispielsweise in Dimethylformamid von 87 untersuchten Salzen 29 unlöslich, 19 teilweise löslich und 39 löslich waren gab keine der entsprechenden Ionenkombinationen eine vollständige Fällung, 10 lieferten teilweise Fällung und 77 keine Fällung. Inwieweit diese Beobachtung auf Übersättigung beruht, durch die Beteiligung undissoziierter Molekeln bedingt wird oder das thermodynamische Gleichgewicht im Vergleich zu den aus wässriger Lösung dargestellten unlöslichen Salzen infolge anderer Struktur und chemischer Zusammensetzung des Bodenkörpers ganz verschieden ist, soll durch weitere Versuche geklärt werden. Für verschiedene Ionenkombinationen erwies sich jedoch erstere Möglichkeit als unwahrscheinlich.

Herrn Prof. Dr. R. Klement, Regensburg, danke ich vielmals für Unterstützung, und Studierenden, besonders J. Schwibach, Wo. Neumaier und W. Hass, Regensburg, für experimentelle Mithilfe. Für die Überlassung von Lösungsmitteln sei auch gedankt den eingangs genannten Firmen, vor allem der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Herrn Prof. Dr. Reppe) und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Herrn Prof. Dr. Otto Bayer).

Eingeg. am 8. April 1954 [A 581]

Anhang 5: Klassische Kationentrennungen durch Fällung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Angew. Chem. / 66. Jahrg. 1954 / Nr. 12 330

B. SANSONI, Regensburg: Ein neues Prinzip zur Trennung von Kationen im qualitativen Analysengang.

Etwa 1000 Löslichkeitsversuche mit einfachen anorganischen Salzen und etwa 2000 qualitative Fällungsversuche mit einfachen anorganischen Kationen/Anionen in den Lösungsmitteln Schwefelsäure, geschmolzener Harnstoff, Wasser, geschmolzenes Acetamid, Eisessig, Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan u. a. zeigen, daß es möglich ist, eine „klassische“ analytische Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln aufzubauen. Das Lösungs- und Fällungsverhalten in den genannten Lösungsmitteln ist vollkommen verschieden vom Lösungsmittel Wasser und ermöglicht grundsätzlich eine Fülle neuartiger Trenneffekte nach dem alten Prinzip der selektiven Ausfällung eines abzutrennenden Kations mit anschließender Filtration. Es werden zahlreiche neue Trenneffekte besprochen und als erstes Beispiel eines Trennungsganges in einem nichtwässrigen Lösungsmittel die qualitative Trennung von K, Sr, Ba, Zn, Ni, Cd, Cu, Hg^I, Hg^{II} in Eisessig beschrieben. Die Wasserlöslichkeit des abfiltrierten Niederschlages (z. B. in Eisessig unlösliches $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) kann die Verwendung eines H^+ -Austauschers zur einfachen alkalimetrischen Bestimmung des betr. Kations über die ausgetauschten H^+ -Ionen ermöglichen (z. B. Trennung der Nitrate von Sr (unlöslich)/Ca). Überraschenderweise hatten die in genannten Lösungsmitteln erzeugten Niederschläge größtenteils eine günstige Beschaffenheit und konnten glatt mit einem Glasfiltertiegel G 4 abgesaugt werden. Dagegen scheinen häufiger als in Wasser Ionen unvollständig auszufallen. Ionenkombinationen, welche in einem nichtwässrigen Lösungsmittel löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind, können durch Zugabe von Wasser in oftmals ausgezeichneter Beschaffenheit gefällt werden. Dieses in der anorganischen Analyse wenig geläufige neue Prinzip der Erzeugung eines Niederschlages durch Zugabe von Wasser, das den Übergang vom nichtwässrigen zum wässrigen Lösungsmittel bewirkt, wird an der Ausfällung von Bariumsulfat aus Dimethylformamid-Lösung erläutert. Aus der verdünnten, klaren Lösung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und konz. H_2SO_4 in Dimethylformamid wird durch Zugabe von Wasser in einem Guß Bariumsulfat in der ungewohnten Form von groben weißen Flokken ausgefällt, welche schnell über einem grobporigen Papierfilter abfiltriert und anschließend quantitativ bestimmt werden können.

¹) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 693 [1924]; 59, 679 [1926].

²) Z. analyt. Chem. 119, 222 [1940].

Eine wertvolle Hilfe bei den Arbeiten sowie der Erklärung zahlreicher Vorgänge (z. B. Dissoziation von Lösungsmittel, Säure-Base-Wirkung und besonders Pufferlösungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln) war die Säure-Base-Theorie nach Brønsted.

B. SANSONI, Regensburg: Ionenaustausch in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

Die Verwendung bestimmter nichtwässriger Lösungsmittel stellt ein neues Hilfsmittel dar, um einen selektiven Austausch anorganischer Kationen an Ionenaustauschern zu erzielen. Es werden Kationen von jeweils 10 bis 15 einfachen Salzen in Eisessig, geschmolzenem Acetamid, geschmolzenem Harnstoff, Pyridin u. a. gelöst, mit dem Austauscherharz geschüttelt und die nicht ausgetauschten in Lösung gebliebenen Kationenmengen nebeneinander verglichen. Diese Methode läßt gewisse qualitative Schlüsse zu auf die Haftfestigkeit gelöster anorganischer Ionen an den betr. Lösungsmitteln. Das im Vergleich zum Lösungsmittel Wasser stärker selektive Verhalten der Kationen gegenüber dem Austauscher wird durch stärker unterschiedliche Solvatationsstärke der in genannten nichtwässrigen Lösungsmitteln gelösten Ionen gedeutet und kann zu Kationentrennungen ausgewertet werden. Der Einfluß von Austauscherart, Austauscherbelegung und Lösungsmittel wird diskutiert. Beispielsweise wird die bekannte Selektivität von Amberlite IRC 50 (COOH -Gruppen) für zweiwertige Erdalkali-Ionen im Lösungsmittel Acetamid gerade umgekehrt und diese Ionen besonders schwach ausgetauscht. Es werden weiter einige neuartige qualitative Trennungen besprochen, u. a. als Kuriosum eine $\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$ -Trennung im Lösungsmittel geschmolzenes 8-Oxychinolin und die fast quantitative Trennung $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ in geschmolzenem Harnstoff an Amberlite IRA 400 (bindet Co^{2+}) als erstes Beispiel einer Trennung nach dem neuen Prinzip.

Spezifischer Ionenaustausch durch unterschiedliche Solvation in nichtwässrigen Lösungsmitteln: Kobalt-Nickel-Trennung in geschmolzenem Harnstoff*

Von Bruno Sansoni

Institut für Anorgan. u. Analyt. Chemie
der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

(Z. Naturforsch. 11 b, 117—119 [1956]; eingeg. am 26. Nov. 1955)

Um neue Trennmöglichkeiten anorganischer Kationen zu finden, wurde ihr Verhalten an Ionenaustauschern in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht. Manche Metallkationen können in geeignetem Milieu als Antibase (Elektronenpaar-Acceptor, Lewis-Säure) mit basischen Lösungsmitteln (Elektronenpaar-Donator) reagieren. Die Reaktion von Antibasen mit Basen hängt häufig spezifisch von ihrer Struktur ab. Es war daher zu vermuten, daß unter günstigen Umständen sogar zwei elektrostatisch ähnliche Ionen wie Ni^{2+} und Co^{2+} infolge unterschiedlicher Elektronenkonfiguration stark verschieden an das Lösungsmittel gebunden und damit am Ionenaustauscher spezifisch ausgetauscht bzw. getrennt werden können.

Es wurde der Austausch von etwa 15 gebräuchlichen anorganischen Kationen aus einfachen Salzen in den Lösungsmitteln Pyridin (20°C), Essigsäure (99—100%) (98%), konz. Schwefelsäure (98,6%) (τ 3°), den Schmelzen Acetamid (98°) und Harnstoff (140°) sowie zum Vergleich in Wasser (20°) nach einer statischen Methode untersucht. Die Kationenlösung wurde im Reagensglas jeweils unter möglichst analogen Bedingungen mit dem Ionenaustauscher (H⁺-Amberlite IR 120¹, in Harnstoff auch Na⁺-Amberlite IR 120 und H⁺-Amberlite IRC 50) bis zur angenäherten Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Der Austauscher wurde abfiltriert, eluiert und im Eluat die gebundene Kationenmenge ungefähr bestimmt. Die daraus berechnete nicht ausgetauschte Kationenmenge wird als Abszisse über der Kationenart aufgetragen. Schema 1 gibt die Abweichungen vom vollständigen Austausch wieder und ist ein qualitativ brauchbares Charakteristikum für das betreffende Lösungsmittel in bezug auf gebundene Kationen².

Der Kationenaustausch war unter diesen Versuchsbedingungen im allgemeinen geringer als in Wasser, häufig aber

Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln II. (I. Mitt.: B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 595 [1954]). Vorläufige Mitteilung vgl. I. c. I. II. a.

* Kationenaustauscher auf Polystyrolsulfonsäure-Basis, chem. z. B. Levatit S 100.

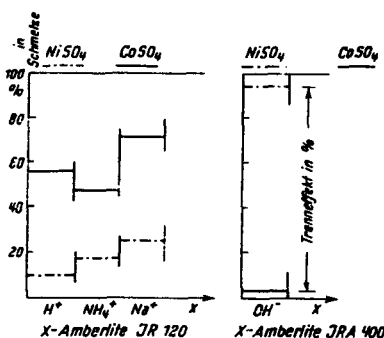
¹ Bisher zugängliche Literatur über Ionenaustausch in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

² J. Bjerrum, Angew. Chem. 63, 527 [1951].

³ Vgl. I. II. a.

I. Bindung von Ionen und Molekülen: a) S. Bhatnagar, A. N. Kapur u. M. L. Puri, Indian chem. Soc. 13, 679 [1936]; b) R. Griessbach, Angew. Chem. Beih. Nr. 31 [1939]; c) Holl. Pat. Ann. (Activit.-Ges.), 1940; d) G. M. Cole, US-Patent 2 253 061, 1941; e) R. J. Myers, Ind. Engng. Chem. 35, 858 [1943]; US-Patent 2 341 329, 1944; f) Th. Bersin, Chemie 57, 117 [1944]; 58, 76 [1945]; g) C. P. Ham u. R. B. Barnes, Kan. Patent 449 924, 1948; h) T. R. Kressman u. J. A. Kitchener, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1211; i) D. A. Robinson u. G. F. Mills, Ind. Engng. Chem. 41, 2221 [1949];

spezifischer. Am ausgeprägtesten sind die Unterschiede in Harnstoff und Pyridin. Beide besitzen basische N-Atome. Beispielsweise werden in Pyridin einige Übergangsmetalle an H⁺-Amberlite IR 120 fast nicht ausgetauscht



Schema 1. Austausch von Kobalt- und Nickelsulfatlösungen in geschmolzenem Harnstoff an Amberlite IR 120 und Amberlite IRA 400.

[$Cr(NO_3)_3$ aq. violett, praktisch kein Kationenaustausch; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ nur etwa 5%; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2$ aq., $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ und $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ etwa nur 30%], während $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ am Kationenaustauscher fast vollständig (zu etwa 90%) ausgetauscht wird. Bei einigen Kationen wurde in Harnstoff der Austausch am Anionenaustauscher (OH⁻-Amberlite IRA 400) untersucht. Am Kationenaustauscher schlecht ausgetauschte Kationen wurden hier stärker gebunden und umgekehrt. Bei Variation der Austauscherbelegung war in Harnstoff der Austausch an der H⁺-

k) K. Titzmann u. G. Dickl, Dissertation, München 1951; l) J. D'Ans, E. Blasius, H. Guzzati u. U. Wachtel, Chemiker-Ztg. 76, 841 [1952]; m) B. Sansoni, Z. Elektrochem. 57, 161 [1953]; n) L. I. Katzin u. E. Gebert, J. Amer. chem. Soc. 75, 801 [1953]; o) A. K. Ganguly, L. M. Mukerjee u. S. B. Gosh, Science and Cult. 19, 42 [1953]; p) T. Sakaki u. H. Kakihana, Kagaku [Science] 23, 47 [1953]; q) F. S. Chance jr., G. E. Boyd u. H. J. Garber, Ind. Engng. Chem. 45, 1671 [1953]; r) G. Bodamer u. R. Kunin, Ind. Engng. Chem. 45, 2577 [1953]; s) A. O. Gomez u. A. S. Cartaya, Grasas y aceites (Sevilla, Span.) 4, 176 [1953]; t) C. Keenan u. W. McDowall, J. Amer. chem. Soc. 75, 6348 [1953]; u) S. L. Bafna, J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 12, 613 [1953]; v) A. Gemant, J. Inst. Petroleum 40, 362 [1954].

II. Trennungen: a) B. Sansoni, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 57, 161 [1953]; Angew. Chem. 66, 330 [1954]; b) F. H. Burstall, P. J. Forrest, N. F. Kember u. R. A. Wells, Ind. Engng. Chem. 45, 1648 [1953]; c) G. Carleson, Acta chem. scand. 8, 1673, 1693, 1697 [1954]; d) N. Grubhofer u. L. Schleith, Naturwissenschaften 42, 380 [1955].

Einwaage [mg]	Salz · 7H ₂ O	Austauscher OH ⁻ -Amberlite IRA 400 [g]	Ausgetauscht (Eluat) [%]
1. 118 Co 117 Ni	CoSO ₄ NiSO ₄	5	96,8 3,1
2. 120 Co 120 Ni	CoSO ₄ NiSO ₄	5	97,3 4,2
3. 121 Co 118 Ni	CoSO ₄ NiSO ₄	5	97,5 2,7
4. 60 Co 120 Ni	CoSO ₄ NiSO ₄	2,5	96,4 7,7

Tab. 1. Trennung von Kobalt und Nickel in geschmolzenem Harnstoff (20 g) bei 139°.

Form im allgemeinen stärker als an der Na⁺-Form. — Tab. 1 zeigt als Beispiel den Austausch von Kobalt- und Nickelsulfatlösungen in geschmolzenem Harnstoff. Am Anionenaustauscher sind die Unterschiede am auffälligsten. Während Nickel, wie zu erwarten, als Kation kaum (nur bis zu etwa 5%) gebunden wird, tauscht Kobalt zu über 95% aus. Dabei entfärbt sich die vorher intensiv blaue Kobaltsalzlösung unter tiefer Blaufärbung des Anionenaustauschers. Im Gemisch verhalten sich beide Salze ganz analog (Tab. 1). Es ist also eine fast vollständige Kobalt-Nickel-Trennung durch einfaches Lösen der Sulfate in geschmolzenem Harnstoff, Behandlung mit dem OH⁻-Austauscher und anschließende Filtration möglich. Der Effekt ist charakteristisch für das nichtwässrige Lösungsmittel. Denn unter gleichen Bedingungen wird Kobalt in wässriger, auch schwach ammoniakalischer und harnstoffhaltiger Lösung am Anionenaustauscher nicht ausgetauscht. Der blaue Kobaltkomplex kann vom Harz durch heißes Wasser, spielend durch stark verdünnte Salzsäure eluiert werden. Ähnliche Trenneffekte wurden auch in leichter zu handhabenden organischen Lösungsmitteln gefunden, über die später berichtet werden soll.

Die im Vergleich zu wässrigen Lösungen andersartige Spezifitäts-Reihenfolge des Kationenaustausches wird qualitativ in erster Näherung durch eine andersartige Abhängigkeit der Solvation von der Kationenart gedeutet. Neben reinen Ion-Dipol-Beziehungen und der darüber hinausgehenden Antibase-Base-Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen bzw. deren Dissoziationsprodukten ist in Lösungsmitteln geringer Dielektrizitätskonstante auch an Ionenpaar-Bildung zu denken. Die beschriebene Kobalt-Nickel-Trennung ist meines Wissens das erste Beispiel

* R. Griessbach, Angew. Chem. 66, 17 [1954]; 67, 606 [1955].

einer fast vollständigen Kationentrennung durch Ionenaustausch in nichtwässrigen Lösungsmitteln. In wässriger Lösung sind solche starken Effekte im allgemeinen nicht zu erwarten, da beispielsweise unter Versuchsbedingungen das am schwächsten gebundene Cr^{3+} aus $Cr_2(SO_4)_3$ aq. grün, nur zu etwa 45—50% in Lösung bleibt. Etwa gleichzeitig berichteten Burstall, Wells und Mitarb. über eine Gold, Silber/Kobalt-Trennung durch Elution der Cyanide am Anionenaustauscher mit organischen Lösungsmitteln. Später trennte G. Carleson ähnliche radioaktive Kationen aus der Uranspaltung durch Elution am Kationenaustauscher mit Methyläthylketon und anderen. Dadurch erfahren die bisher bekannten Möglichkeiten⁴, um einen zu Trennungen anwendbaren spezifischen Ionenaustausch zu erzielen, von der Seite des Lösungsmittels her eine weitere grundsätzliche Bereicherung durch spezifische Veränderung der Solvation in geeigneten nichtwässrigen Lösungsmitteln.

Experimentelles

1. Statische Methode. Reagensgläser 160 × 15 mm; 1,6 g lufttrockener Austauscher; 5 ml Kationenlösung (Konzentration so gewählt, daß der Austauscher, bezogen auf seine Ionenaustauschkapazität, im 5-fachen Überschuß vorliegt); Austauschzeit unter Schütteln 20 bis 30 Min.; Elution mit 4-n. HCl bzw. HNO₃.

2. (Schema 1) 120 mg $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bzw. 120 mg $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ werden im 100-ml-Becherglas mit jeweils etwa 20 g geschmolzenem Harnstoff (techn. rein. BASF) gelöst und auf dem Ölbad bei 140° mit 5 g Austauscher (Korngröße > 0,4—0,5 mm, zwei Tage im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet) versetzt und etwa 20—30 Min. mit dem Glasstab gerührt. Danach wird über einem feinsmaschigen, mit einer dünnen Schicht Glaswolle ausgelegten und vorgewärmten Teesieb filtriert und auf dem Sieb 2-mal mit heißer Harnstoffschmelze gewaschen. Beides erfordert etwas Übung. Die Kobalt- bzw. Nickelbestimmung erfolgt elektrolytisch aus Eluat und Schmelze (Harnstoffschmelze mit H_2SO_4 oder 30% H_2O_2 zerstören oder in Wasser lösen, das Kation an einem H⁺-Austauscher anreichern, anschließend eluieren und eindampfen). Der Austauscher wird durch die Harnstoffschmelze angegriffen.

3. (Tab. 1.) Die angegebenen Mengen Kobalt- und Nickelsulfat werden zusammen nach Vorschrift 2 gelöst und an 5 g OH⁻-Permutit ES (oder Amberlite IRA 400) ausgetauscht. Die Trennung und Bestimmung in Eluat und Schmelze erfolgt elektrolytisch.

Prof. Dr. R. Klement, München, danke ich vielmals für sein Interesse, W. Schmidt, G. Fries und K. Fischer, Regensburg, für gelegentliche Mitarbeit.

Numerometrie, eine neue Titrationmethode

Titrimetrische Analysemethoden sind im Laboratorium des Chemikers auch heute noch das am häufigsten verwendete Hilfsmittel, um den Gehalt eines Stoffes quantitativ zu bestimmen. Nach Art der Ermittlung des Verbrauches an Titrationmittel unterscheidet man die Volumetrie, Wägetitration und stromkonstante Coulometrie. Bei ihnen wird eine Volumendifferenz, Gewichts- oder elektrische Ladungsmenge als Zeit gemessen. Präzision, Empfindlichkeit, aber auch apparativer Aufwand nehmen in der angegebenen Reihe zu. Die Volumetrie verdankt ihre dominierende Stellung ihrer Einfachheit.

Kürzlich berichtete B. SANSONI, Marburg/Lahn¹⁾ über eine vierte, noch primitivere Titrationmethode. Von Ionen- und Redoxaustauschern ausgehend wurde systematisch untersucht, ob Titrationen mit standardisierten festen Teilchen ausführbar sind. Gleiche Volumina eines geeigneten homogenen Ionenaustauschers enthalten unter konstanten Bedingungen im Idealfall gleich viele Ionenaustauschende Gruppen und Gegenionen. Daher sind an gleich große Ionenaustauscherkugeln auch gleich viele Ionen gebunden. Diese können durch konzentrierte Neutralsalzlösung quantitativ in die umgebende Lösung überführt werden. Das eröffnet die Möglichkeit, Ionen sehr allgemein dadurch zu dosieren, daß man sie an geeignete Ionenaustauscher bindet, die Kugeln zuzügelt, abzählt und dann eluiert. Zum Beispiel wiegt eine Kugel H⁺-Dowex 50W X2 der Siebfraction 0,20 bis 0,25 mm etwa 8 µg und hat eine Kapazität von durchschnittlich etwa 0,03 µVal H⁺. Sie enthält also nur etwa 0,03 µg H⁺ oder 1 µg Cu²⁺. Das primitive Abzählen erlaubt damit eine wesentlich empfindlichere Dosierung als die Wägung des entsprechenden festen Salzes auf einer Mikro- bis Ultramikrowaage. Darüber hinaus ist bemerkenswert, daß definierte Ionenkonzentrationen durch einfache Wägung oder Volumenmessung des Ionenaustauscherharzes gar nicht erhalten

¹⁾ B. Sansoni, Vortrag Ver. Österr. Chem., Ortsverband Wien, 29. Jan. 1963; teilweise Chem. Ges. Marburg/Lahn, 29. Jan. 1960, Angew. Chem. 75, 682 (1963).

einstellung ausgeführt werden. Ferner wird die Lösung nicht durch Gegenionen des Titrators verunreinigt. Die Titratorkugeln sind sogar regenerierbar.

Die Unabhängigkeit von Gerät und Temperatur, sehr geringer Raumbedarf und Gewicht des Titrationmittels sind beachtenswerte Vorteile für Feldanalysen mit transportablen Analysenausrüstungen unter Bedingungen, wie sie in Geologie und Geochemie auftreten.

werden können, da Gewicht und Volumen des Harzes mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit stark schwanken.

Diese Dosierung wurde auf Titrationen angewendet. Darin wird der Verbrauch an Titrationmittel bis zu dem wie üblich angezeigten Endpunkt abgezählt. Das erfordert im Gegensatz zur Volumetrie, Gewichts- und Zeitmessung keinerlei Gerät. Für die Methode wurde der Name „Numerometrie“ von latein. numerare (= zählen) vorgeschlagen. Sie ist nicht auf Ionenaustauscherkugeln beschränkt.

Es können auch beliebige andere Reagenzien in Form fester und gleicher Teilchen, etwa standardisierte Na₂O₂-Kugeln, verwendet werden.

Methode

Die Kapazität einer Kugel hängt von der dritten Potenz des Kugelradius ab. Daher muß auf möglichst konstanten Durchmesser sehr sorgfältig gesiebt werden. Die Homogenität der Ionenaustauschermasse von Kugel zu Kugel ist überraschend gut. Die Standardabweichung der auf das Kugelvolumen bezogenen Kapazität betrug nach einer radiometrischen ⁶⁰Co-Methode im Mittel für 400 Kugeln nur ±0,2 bis 0,3 %. Ebenso sind die Abweichungen von der idealen Kugelgestalt gering. Bei obiger Siebfraction unterscheiden sich die aus dem maximalen und minimalen Durchmesser berechneten Volumina im Mittel um ±0,7 %. Die kleinste dosierbare Menge entspricht ±1 Kugel. Daher bedeutet ein Verbrauch von 100 Kugeln mindestens ±1 % und von 400 Kugeln ±0,25 % Fehler.

Die coulometrisch an einzelnen Kugeln der Siebfraction 0,20 bis 0,25 mm gemessenen H⁺-Kapazitäten ergaben im

Für Dosierungen in der „Planetochemie“ wäre die Einsparung des Wassers der Maßlösungen sowie des Gewichtes zusammen mit der Temperaturunabhängigkeit sogar außerordentlich wertvoll im Hinblick auf die begrenzten Transportmöglichkeiten in Raketen und zu erwartende extreme Temperaturunterschiede²⁾. Schließlich können Schmelzen auch bei hohen Temperaturen grundsätzlich sehr einfach numerometrisch dosiert werden.

²⁾ Hinweis von Herrn Prof. Dr. P. Hecht, Wien.

Mittel für 400 Kugeln Varianzen von ±0,8 bis ±3,1 %, die genauere radiometrische Bestimmung ±0,6 bis 1,4 %³⁾. Das entspricht etwa der Größenordnung der aus den vier Faktoren zu erwartenden Fehler.

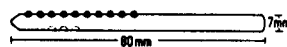


Bild 1: Zählstab mit 25; 10; 5; 1 Bohrungen.

Es sollen daher für eine Titration möglichst viele Kugeln verbraucht werden, etwa zwischen 200 bis 400. Der Zählstab nach Bild 1 mit einer Boh-

Tabelle 1

Substanz	Titrator-Kugeln	Siebfraction (mm)	Varianz (%)
10 mg H ₂ SO ₄	OH ⁻ -Permutit ES	0,75–1,0	±0,9
490 mg H ₂ SO ₄	Na ₂ O ₂ -Kugeln	0,5–0,6	±0,75
50 g H ₂ SO ₄	NaOH-Plättchen		±0,8
1,2 mg NaOH	H ⁺ -Dowex 50W X2	0,20–0,25	±1,6
16 mg NaOH	H ⁺ -Lewatit S 100	0,9–1,1	±0,9
15,5 mg Fe ³⁺	H ⁺ -Lewatit S 100	0,6–0,75	±2,4
25 µg Cu ²⁺	H ⁺ -Dowex 50W X2	0,20–0,25	±16

rung von 25 Löchern erlaubt es, 1000 Kugeln in 7 Minuten mit etwa – 0,3 % Fehler abzuzählen.

Beispiele. Mit jeweils 100 Titratorkugeln verschiedener Arten konnten im Ultramikro- bis oberen Makrobereich 3 µVal bis 0,22 Val erfaßt werden. Die folgenden Beispiele aus der Alkali-, Acidimetrie- und Metalltitration sind Modellanalysen entnommen (Tab. 1).

Vorteile

Wie nicht anders zu erwarten, werden Genauigkeit und Anwendungsbreite der Volumetrie noch nicht erreicht. Dafür überraschen als Vorteile der Verzicht auf Bürette und Maßlösung. Weiterhin kann bei beliebigen, auch extremen Temperaturen und Temperaturänderungen titriert werden. Gegenüber Maßlösungen ist das Aufbewahrungsvolumen erheblich kleiner und die Titerkonstanz der trockenen Kugeln besser. Während der Titration tritt keine Verdünnung ein. Da ein Liter etwa 123 Millionen Kugeln vom Durchmesser 0,225 mm enthält, könnten damit etwa 615 000 Titrationen zu je 200 Kugeln bei nur einmaliger Titer-

³⁾ B. Sansoni, Angew. Chem. 75, 164 (1963).

metrisch, etwa mit Na₂O₂-Kugeln, direkt titriert werden. Es erübrigen sich komplizierte Spezialbüretten für hohe Temperaturen.

Bisher wurden nur handelsübliche und nicht für diese Zwecke hergestellte Titratorkugeln verwendet. Durch besser konstante und standardisierte Titratorpartikel läßt sich die Genauigkeit der Methode weiter verbessern.

ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English

Volume 2 / 1963, No. 9 / Page 557

A New Method of Titration

B. Sansoni, Marburg/Lahn (Germany)

Equal volumes of a suitable homogeneous ion-exchange material under comparable conditions contain equal numbers of exchangeable groups or counter-ions. Hence beads of ion-exchange material of equal size always bind the same number of ions. These can be displaced quantitatively into the surrounding solution by concentrated solutions of neutral salts. Hence, ions may be added to a solution by binding them on a suitable ion-exchange material of uniform particle size and by counting out particles and eluting them.

For application to titration, the quantity of reagent used is calculated from the number of titrator-beads required to reach the end-point. In other words, the volume measurements of volumetric titration, the weight measurements of gravimetric titration, or the current measurements of coulometric titration is replaced by the enumeration of particles. The method can therefore be termed "numerometry", from the Latin *numerare*, to count [24]. Application of the method is not confined to the use of ion-exchange materials, but can readily be applied with other solid reagents in the form of sufficiently uniform beads (e.g. Na₂O₂) or particles of other shapes.

Using a counting rod, 1000 beads can be counted to within ± 0.3 % error in 7 min; 100 beads with ionic contents from 3 µequiv. to 0.22 equiv. permit a 10⁵-fold range of application, from the ultramicro to full macro scale.

Titration of 10 mg of H₂SO₄ with OH⁻-Permutit ES (0.75 to 1.0 mm) gave relative standard deviation of ± 0.9 %; 490 mg of H₂SO₄ with beads of Na₂O₂ (0.5–0.6 mm), ± 0.75 %; 50 g of H₂SO₄ with NaOH pellets, ± 0.8 %; 1.2 mg of NaOH with H⁺-Dowex 50 WX2 (0.20–0.25 mm), ± 1.6 %; 16 mg of NaOH

[24] Thanks are accorded to Prof. Rancke-Madsen, Copenhagen, for discussions.

with H⁺-Lewatit S 100 (0.9–1.1 mm), ± 0.9 %; 15.5 mg of Fe³⁺ with H⁺-Lewatit S 100 (0.6–0.75 mm), ± 2.4 %; and 25 µg of Cu²⁺ with Dowex 50 WX2 (0.20–0.25 mm), ± 16 %.

The accuracy and rapidity of volumetric measurements is not attained. However, there are substantial advantages, namely, the elimination of burettes and standard solutions; complete independence of room temperature, permitting the simple titration of melts; the small volume and superior titre-constancy of the solid titrator-beads; and finally, the avoidance of dilution during the titration.

Anhang 8: Antibase-Base- bzw. Elektronenpaarakzeptor
-donator-Harze

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang / Nr. 14, 1961 / Seite 493

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“
VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

Spezifische Moleküladsorption von Jod
an Anionenaustauschern

Von Dr. B. SANSONI*)

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Anionenaustauscher binden beträchtliche Mengen von elementarem Jod¹⁾. Es zeigte sich, daß die adsorbierte Jod-Menge weitgehend unabhängig ist von der Beladungsform des Anionenaustauschers, von pH-Wert und hoher Fremdionenkonzentration wässriger Lösungen. Auch die Art des Lösungsmittels (H_2O , CH_3OH , $(CH_3)_2CO$, CCl_4), die Basizität des Anionenaustauschers und der Zustand des gelösten Jods als J_2 , J_2^- oder J_2 -Stärke-Einschlußverbindung sind ohne wesentlichen Einfluß, obwohl die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Adsorptionsisothermen gewisse Unterschiede zeigen. Vom Anionenaustauscher wird festes Jod aus wässriger Aufschlämmung gelöst und Jod-Dampf vollständig adsorbiert. Der Anionenaustauscher kann im Trockenrohr bei Arbeiten mit radioaktivem Jod-Dampf zum Schutz vor Kontamination dienen. Gebundenes Jod wird durch hohe Fremdionenkonzentration praktisch nicht eluiert. Somit ist anzunehmen, daß die von einem Ionenaustauschmechanismus unabhängige Bindung des Jods wahrscheinlich durch Moleküladsorption unter Beteiligung spezif. Antibase-Base-Beziehungen eintritt. Z. B. nimmt 1 g lufttrockener SO_4^{2-} -Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm) aus konz. wässriger KJ_2 -Lösung und ebenso aus einer Lösung von J_2 in CCl_4 bis zum 5,5-fachen, nichtionisiertes Polyaminostyrol aus Wasser bis zum 2,9-fachen und aus J_2/CCl_4 bis zum 3,1-fachen der Anionenaustauschkapazität an Jod auf. Das entspricht etwa 2,3; 3,0; 3,4 g Jod pro g getrocknetes Harz. Im Säulenbetrieb wurde eine Durchbruchkapazität von etwa 15 mval J/g bei Gesamtkapazitäten von etwa 20,5 mval J/g lufttrockenes Harz erreicht. Der Durchlauf konzentrierter, mit ^{131}J indizierter Jodlösungen war allerdings noch nicht frei von Aktivität.

Zur Anreicherung und Rückgewinnung von Jod aus wässrigen oder organischen Lösungen wird die Jod/Jodid enthaltende Lösung mit geringem H_2O_2 -Überschuß vollständig zu elementarem Jod oxydiert, von etwa ausgefallenem Jod abdekantiert und durch eine Säule mit 500 g SO_4^{2-} - oder J^- -Lewatit M 600 filtriert. Kationen durchlaufen die Säule, störende Anionen werden, wenn nötig, mit 2 m Na_2SO_4 eluiert. Dann wird gewaschen und mit konz. SO_2 -Wasser bzw. Na_2SO_3 -Lösung reduziert. Die Hauptmenge Jod erscheint nun als Jodid. Nach dem Eindampfen der Jodid-Lösung und gegebenenfalls Neutralisieren mit NaOH scheidet sich ein Kristallbrei ab. Er wird entweder umkristallisiert (NaJ) oder besser nach Oxydation mit H_2O_2 als Jod doppelt sublimiert. Das Verfahren ist zur Aufarbeitung wässriger und organischer Jod-Lösungen wertvoll. Diese können sofort verarbeitet und das Jod kann in der Säule jeweils bis zur Rückgewinnung gespeichert werden. Es gelingt die Anreicherung auch von Jodspuren. Der Austauscher ist regenerierbar.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für Unterstützung.

Eingegangen am 8. Juni 1961

[Z 102]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr erscheint. —
¹⁾ E. Blasius u. U. Wachtel, Z. analyt. Chem. 138, 106 [1953]; B. Sansoni, Vortrag XI11. IUPAC-Kongreß Stockholm 1953 (Abstracts S. 52); B. Sansoni, Dissertation, Univ. München 1956; J. Aveston u. D. A. Everest, Chem. and Ind. 1957, 1239; M. Ziegler, Angew. Chem. 71, 283 [1959]; E. Kleemann u. G. Hermann, J. Chromatogr. 3, 275 [1960]; T. Westermarck, Acta chem. scand. 14, 1857 [1960]. — Adsorption von Halogenen an Polyvinylacetat vgl. G. E. Zelger, F. P. 784075 [1934].

